

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-243302

(43)Date of publication of application : 29.08.2003

---

(51)Int.Cl. H01L 21/20  
C23C 16/34  
C30B 29/38  
H01L 21/205  
H01L 33/00  
H01S 5/343

---

(21)Application number : 2002-038841

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 15.02.2002

(72)Inventor : MIKI HISAYUKI  
SAKURAI TETSURO  
OKUYAMA MINEO

---

(54) GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR CRYSTAL, MANUFACTURING METHOD THEREOF,  
AND GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR EPITAXIAL WAFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable growth of a group III nitride semiconductor crystal having high quality on a substrate by using a simplified method.

SOLUTION: On a heated substrate, group III raw materials are supplied in the condition that the V/III ratio is not more than 1000 (including the case that the V/III ratio is 0) to form the group III nitride semiconductor (assuming that the group III nitride semiconductor can be represented as an InGaAlN), and then the group III nitride semiconductor crystal is produced in vapor growth on the substrate by using the group III raw materials and the nitrogen raw material.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3656606

[Date of registration] 18.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] On the heated substrate, an III group raw material is supplied for a V/III ratio as 1000 (the case where a V/III ratio is 0 is included) or less, an III group nitride semi-conductor (an III group nitride semi-conductor shall be hereafter expressed with InGaAlN --) The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal of having the 1st process to form and the 2nd process which carries out vapor growth of the III group nitride semiconducting crystal on this substrate using an III group raw material and a nitrogen raw material after that.

[Claim 2] The manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal according to claim 1 characterized by using sapphire (aluminum 2O3) as said substrate.

[Claim 3] The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal according to claim 1 or 2 that the III group raw material supplied at said 1st process is characterized by including aluminum at least.

[Claim 4] The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in claim 1 characterized by the III group nitride semiconducting crystal which carries out vapor growth on a substrate consisting of GaN at said 2nd process thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in claim 1 characterized by using ammonia (NH3) as a nitrogen raw material at said 2nd process thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in claim 1 characterized by performing vapor growth by the organic metal chemical-vapor-deposition method (MOCVD law) in either [ at least ] said 1st process or the 2nd process thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in claim 1 characterized by the III group nitride semi-conductor formed at said 1st process being an island-shape crystal lump thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in claim 1 characterized by the III group nitride semi-conductor formed at said 1st process being a columnar crystal thru/or any 1 term of 7.

[Claim 9] The manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal according to claim 8 characterized by said columnar crystal having adhered on a substrate so that at right angles [ the side face ] to a substrate side in general.

[Claim 10] The manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal characterized by the 1st III group nitride semi-conductor being the aggregate of a columnar crystal or an island-shape crystal in the manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal which produces the 1st III group nitride semi-conductor on the heated substrate, and produces the 2nd III group nitride semiconducting crystal on it.

[Claim 11] The manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal according to claim 10 characterized by said columnar crystal having adhered on a substrate so that at right angles [ the side face ] to a substrate side in general.

[Claim 12] The III group nitride semiconducting crystal manufactured by the approach of a publication in claim 1 thru/or any 1 term of 11.

[Claim 13] The III group nitride semi-conductor epitaxial wafer which formed the III group nitride semiconducting crystal layer further on the III group nitride semiconducting crystal according to claim 12.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the crystalline good III group nitride semi-conductor (III group nitride semi-conductor shall be hereafter expressed with InGaAlN) crystal used for production of a light emitting diode (LED), a laser diode (LD), an electron device, etc., and its manufacture approach. In order to carry out epitaxial growth of the especially crystalline good III group nitride semiconducting crystal on silicon on sapphire, it is related with the manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal which can be used suitably.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the light, with the band gap of the direct transition mold of the energy equivalent to an ultraviolet radiation field, since efficient luminescence is possible, the commercial production as LED or LD has accomplished the III group nitride semi-conductor. Moreover, according to the heterojunction interface of an aluminum nitride gallium (AlGaIn) and gallium nitride (GaN), it has the potential from which the property which is not acquired is acquired by the conventional group III-V semiconductor also as an electron device — the two-dimensional electronic layer by the piezo-electric effect characteristic of an III group nitride semi-conductor is discovered.

[0003] However, since an III group nitride semi-conductor has the dissociation pressure of the nitrogen which attains to 2000 atmospheric pressures at the training temperature of a single crystal, training of a single crystal is difficult and it is difficult in the present condition to use the single crystal substrate of the III group nitride semi-conductor as a substrate used for epitaxial growth like other groups III-V semiconductor. Then, the substrate which consists of the quality of the materials of a different kind, such as a sapphire (aluminum 2O3) single crystal and a silicon carbide (SiC) single crystal, as a substrate used for epitaxial growth is used.

[0004] Big grid mismatching exists between these different-species substrates and the III group nitride semiconducting crystal which carries out epitaxial growth on it. For example, between sapphire (aluminum 2O3) and gallium nitride (GaN), 6% of grid mismatching exists between SiC and gallium nitride 16%. When such big grid mismatching generally exists, it is difficult on a substrate to carry out epitaxial growth of the crystal directly, and even if it makes it grow up, a crystalline good crystal is not obtained. then, organic metal chemical vapor deposition (MOCVD) — when growing an III group nitride semiconducting crystal epitaxially on a sapphire single crystal substrate or a SiC single crystal substrate by law, the layer called the low-temperature buffer layer which consists of aluminum nitride (AlN) and AlGaIn was first deposited on the substrate, and, generally the method of carrying out epitaxial growth of the III group nitride semiconducting crystal at an elevated temperature on it has been performed as shown in the patent No. 3026087 official report or JP,4-297023,A.

[0005] Moreover, it is for example, P.Kung besides the growth approach using the above-mentioned low-temperature buffer layer. et al. Applied Physics The AlN layer which grew in the 900 to about 1200 degrees C hot temperature requirement is formed on a substrate like Letters, 66 (1995), 2958., or JP,9-64477,A, and the method of growing up gallium nitride on it is also indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the case where sapphire is used as a substrate — the above-mentioned low-temperature buffer layer — an outline — it is formed as follows. Silicon on sapphire is first heated to a 1000 degrees C — 1200 degrees C elevated temperature within the growth equipment of the MOCVD method, and a surface oxide film etc. is removed. Then, the temperature of growth equipment is reduced, an organic metal raw material and a nitrogen source are supplied to coincidence, using a V/III ratio as 3000-10000, and a low-temperature buffer layer is made to deposit on a substrate at the temperature of about 400-600 degrees C. here — a V/III ratio — a group-III-V-semiconductor crystal — MOCVD — the mol of the molecule which contains the III group element which circulates to a fission reactor in case it is made to grow up by law — the mol of a number and the molecule containing V group element — it is the ratio of a number. For example, when growing up gallium nitride using TMGa and ammonia, it is the ratio of the number of mols of TMGa and the number of mols of ammonia which circulate in a fission reactor. Then, supply of an organic metal raw material is suspended, heat treatment which the temperature of growth equipment is raised again and called crystallization of a low-temperature buffer layer is performed, and epitaxial growth of the III group nitride semiconducting crystal made into the purpose after an appropriate time is carried out.

[0007] 400 degrees C — 600 degrees C of the pyrolysis of the ammonia used as the organic metal raw material used as a raw material, a nitrogen source, especially a nitrogen source which is the deposition temperature of

a low-temperature buffer layer are insufficient. Therefore, many defects are included in a low-temperature [ having made it freely deposit at such low temperature ] buffer layer. Moreover, in order to make a raw material react at low temperature, between the alkyl group of the organic metal of a raw material, or a non-decomposed nitrogen source, a polymerization reaction is produced and impurities, such as these reactants, are also contained so much during the crystal of a low-temperature buffer layer.

[0008] The process of heat treatment called crystallization of a low-temperature buffer layer is carried out in order to cancel these defects and impurities. The crystallization process of a buffer layer heat-treats to a low-temperature buffer layer including many impurities or defects at the elevated temperature near the epitaxial growth temperature of an III group nitride semiconducting crystal, and performs removal of these impurities and defects to it.

[0009] It is necessary to make it go up comparatively by the growth approach using a low-temperature buffer layer as mentioned above for a short time to the temperature field of about 1000 degrees C which lowers the temperature and performs annealing from nearly 500 degrees C continuously to nearly 500 degrees C which is the temperature into which a buffer layer is grown up from 1200 degrees C which is the temperature of thermal cleaning of substrate temperature. Under the present circumstances, generally long time amount is needed for modification of the temperature accompanying cooling, and the energy of many amounts is needed for the rapid rise of temperature.

[0010] Moreover, in a substrate, curvature arises by giving the hysteresis of such various temperature to a substrate. Furthermore, a crack and a check may produce a substrate by curvature. Moreover, the curvature of a substrate affects the crystal layer which grows on it, and in case it produces especially LED structure, it produces the unevenness in the substrate side of luminescence wavelength or luminescence reinforcement.

[0011] Moreover, AlN which grew in the 900 to about 1200 degrees C hot temperature requirement is formed on a substrate to the growth approach using such a low-temperature buffer layer, and the method of growing up gallium nitride on it is also indicated (for example, P.Kung, et al., Applied Physics Letters, 66 (1995), 2958, etc.). It is indicated that it is possible to make it the X-ray rocking curve of a field (0002), and to produce 30arcsec(s) and a very good crystal by this approach for this example of precedence. However, according to the place where we retested this technique, the gallium nitride crystal film produced by this technique is the very high crystal of column nature, and it turned out that many grain boundaries are included in a crystal. Such a crystal has the high consistency of the penetration rearrangement generated towards a front face from a substrate. For this reason, the property which may produce component structures, such as a light emitting device and an electron device, is not acquired.

[0012] Moreover, the growth approach using the AlN layer similarly produced at the elevated temperature is described also in JP,9-64477,A. In this reference, it is made desirable for the III group nitride semiconducting crystal to produce to be a crystalline good single crystal. Although we repeated the experiment, by the growth approach using good single crystal AlN film which was described by this reference as well as the approach indicated by the above-mentioned reference, the crystal which produces component structure and can acquire a good property was not able to be grown up. Migration of the atom which adhered in early stages of growth was not performed well, but this is considered for being hard to carry out two-dimensional growth, in case an III group nitride semi-conductor will be grown up on it, if the layer of a crystalline good single crystal is used as a buffer layer.

[0013] Thus, since enough crystalline III group nitride semiconducting crystals to produce a component cannot be obtained, at present, the growth approach of the III group nitride semiconducting crystal using the AlN buffer layer which grew at the elevated temperature is not so common.

[0014] This invention is replaced with the approach using the elevated-temperature AlN layer which has a problem in the approach using a low-temperature buffer layer with the need of setting up many temperature fields in this way, or the quality of a crystal produced, and the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal with a temperature change able to form the III group nitride semiconducting crystal of high quality at comparatively few processes is offered. The manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal which can be especially grown epitaxially in the III group nitride semiconducting crystal of high quality on silicon on sapphire is offered. Moreover, this invention is an III group nitride semi-conductor epitaxial wafer using the III group nitride semiconducting crystal and III group nitride semiconducting crystal of the high quality manufactured by the manufacture approach of the aforementioned III group nitride semiconducting crystal.

[0015]

[Means for Solving the Problem] This invention supplies an III group raw material for a V/III ratio as 1000 (the case where a V/III ratio is 0 is included) or less on the substrate which carried out (1) heating. III group nitride semi-conductor (an III group nitride semi-conductor shall be hereafter expressed with InGaAlN) The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal of having the 1st process to form and the 2nd process which carries out vapor growth of the III group nitride semiconducting crystal on this substrate using an III group raw material and a nitrogen raw material after that.

(2) The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (1) characterized by using sapphire (aluminum 2O3) as said substrate.

(3) The above (1) whose III group raw material supplied at said 1st process is characterized by including aluminum at least, or the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (2).

(4) The above (1) characterized by the III group nitride semiconducting crystal which carries out vapor growth on a substrate consisting of GaN at said 2nd process thru/or the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (3).

(5) The above (1) characterized by performing vapor growth by the organic metal chemical-vapor-deposition method (MOCVD law) in either [ at least ] said 1st process or the 2nd process thru/or the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (4).

(6) The above (1) characterized by using ammonia (NH<sub>3</sub>) as a nitrogen raw material at said 2nd process thru/or the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (5).

(7) The above (1) characterized by the III group nitride semi-conductor formed at said 1st process being an island-shape crystal lump thru/or the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (6).

(8) The above (1) characterized by the III group nitride semi-conductor formed at said 1st process being a columnar crystal thru/or the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (7).

(9) The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (8) characterized by said columnar crystal having adhered on a substrate so that at right angles [ the side face ] to a substrate side in general. It comes out.

[0016] Moreover, this invention is the manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal characterized by the 1st III group nitride semi-conductor being the aggregate of a columnar crystal or an island-shape crystal in the manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal which produces the 1st III group nitride semi-conductor on the substrate which carried out (10) heating, and produces the 2nd III group nitride semiconducting crystal on it.

(11) The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal given in (10) characterized by said columnar crystal having adhered on a substrate so that at right angles [ the side face ] to a substrate side in general. It comes out.

[0017] Moreover, this invention is the III group nitride semiconducting crystal manufactured by the approach (12) above (1) thru/or given in (11). It comes out.

[0018] Moreover, this invention is the III group nitride semi-conductor epitaxial wafer which formed the III group nitride semiconducting crystal layer further on the III group nitride semiconducting crystal given in (13) above (12). It comes out.

[0019]

[Embodiment of the Invention] The manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal of this invention supplies an III group raw material for a V/III ratio as 1000 (the case where a V/III ratio is 0 is included) or less on the heated substrate, and has the 1st process which forms an III group nitride semi-conductor, and the 2nd process which carries out vapor growth of the III group nitride semiconducting crystal on this substrate, using an III group raw material and a nitrogen raw material after that. The manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal of having the 1st and 2nd above-mentioned process enables it to form a crystalline good III group nitride semiconducting crystal on a substrate. In addition, it shall be expressed an III group nitride semi-conductor by InGaAlN by this invention.

[0020] It is thought that the stoichiometry (stoichiometry) of V group element under crystal and an III group element is not set to 1:1, but an III group element shifts to a superfluous side, and the III group nitride semiconducting crystal which the V/III ratio produced on condition that 1000 or less low V/III ratio has become an overmetal. In such an III group nitride semiconducting crystal layer, the superfluous III group element exists as \*\*\*\*\* or a drop. Therefore, if an III group nitride semiconducting crystal is grown up on it, the migration in early stages of growth will progress efficiently, and it is thought that lateral two-dimensional growth can be performed. However, about the detail of a device, it is unknown.

[0021] It is said also in JP,9-64477,A that the AlN film produced by the small V/III ratio to grow up a good III group nitride semi-conductor is desirable. However, in this reference, it is made desirable for the III group nitride semiconducting crystal to produce to be a crystalline good single crystal. We found out functioning rather than the single crystal film as it being better a buffer layer [ be / it / the aggregate of a columnar crystal or an island-shape crystal ] by repeating an experiment and analysis. This is that \*\*\*\*\* and a drop enter the grain boundary which exists in the layer which consists of a columnar crystal or an island-shape crystal, and is considered for being easy to produce the crystal like an overmetal. However, about a detail, it is unknown.

[0022] Since there are little rise and fall of temperature as compared with the approach of using the conventional low-temperature buffer layer, this approach has a short process and there is little power consumption. By this, compaction of a manufacture process and the formation of \*\* cost are possible. Moreover, according to there being little change of temperature, the curvature of a substrate can be suppressed to the minimum and the homogeneity of a component property becomes good. Moreover, it is possible to produce the crystal in which a good component property is shown as compared with the growth approach using the AlN layer which grew at the elevated temperature indicated until now.

[0023] In this invention, glass, SiC and Si, GaAs, sapphire, etc. can be used as a substrate. Here, it is desirable for said substrate to be sapphire (aluminum 2O<sub>3</sub>) especially in this invention. There is an advantage [ substrate / quality ] of being cheaply available, with a substrate being sapphire. As field bearing of silicon on sapphire, although the m-th page, the a-th page, the c-th page, etc. can be used, the c-th page (0001) (field)

is desirable especially, and it is desirable for the vertical axes on the front face of a substrate to incline in the specific direction from <0001> further. Moreover, since it can maintain the condition on the front face of a substrate at a fixed condition if pretreatment like organic washing or etching is performed before using for the 1st process the substrate used for this invention, it is desirable.

[0024] In this invention, trimethylaluminum, triethylaluminum, tertiarybutyl aluminum, trimethylgallium, triethylgallium, a tertiarybutyl gallium, trimethylindium, triethylindium, a tertiarybutyl indium, a cyclopentadienyl indium, etc. can be used as an III group raw material supplied at the 1st process. Moreover, when an III group raw material contains aluminum at least like in trimethylaluminum, triethylaluminum, tertiarybutyl aluminum, etc., especially since the nitride containing aluminum has the effectiveness that are hard to cause decomposition and sublimation and a crystal tends to grow up to be a substrate also at an elevated temperature since decomposition temperature is high, it is desirable.

[0025] Moreover, at the 1st process of this invention, an III group nitride semi-conductor is formed by supplying V group raw materials, such as ammonia, alkylamines, and hydrazines, to an III group raw material and coincidence. In this invention, the V/III ratio at the time of supplying an III group raw material in the 1st process is made or less into 1000. It carries out to 500 or less still more preferably, and carries out to 100 or less still more preferably. By setting up a V/III ratio in this way, it is effective in being easy to produce a compound semiconductor crystal with a more superfluous metal.

[0026] In this invention, a V/III ratio may be [ the amount of supply of 0, i.e., V group raw material, ] 0. However, even if V group raw material deliberately supplied in this case is 0, it is required to form an III group nitride semi-conductor with the nitrogen supplied from decomposition of the affix adhering to the wall surface and top plate of a fission reactor, a susceptor, etc. In this case, it is necessary to control a presentation and amount of the affix adhering to the wall surface and top plate of a fission reactor, a susceptor, etc. proper. The baking time amount and temperature of a fission reactor after growth termination are adjusted, or, specifically, it suspends carrying out itself. Moreover, the process called the thermal cleaning which is a technique general to growth using a low-temperature buffer also adjusts time amount and temperature, or suspends carrying out itself. When an example was described, only the metal content compound was circulated having used the substrate as 1000 degrees C as the 1st process and crystal growth which is the 2nd process after that was performed after performing the last growth, not performing baking but performing thermal cleaning for 10 minutes in 600 degrees C, the good III group nitride semiconducting crystal was producible.

[0027] moreover -- the -- one -- a process -- it can set -- V/III -- a ratio -- zero -- \*\*\*\*\* -- being good -- III -- a group -- a nitride -- a semiconducting crystal -- obtaining -- having -- already -- one -- a \*\* -- conditions -- \*\*\*\*\* -- carrier gas -- N -- two -- using -- 1000 -- degree C -- being near -- temperature -- N -- two -- being small -- decomposition -- being generated -- nitrogen -- ( -- N -- ) -- an atom -- a nitrogen source -- \*\*\*\*\* -- using -- an approach -- it is .

[0028] At the 1st process of this invention, independent gas or mixed gas, such as hydrogen, rare gas, and nitrogen, can be used as a controlled atmosphere. As stated above, when nitrogen is used as a controlled atmosphere, nitrogen gas may be functioning also as material gas.

[0029] Moreover, the pressure of the ambient atmosphere at the time of performing the 1st process can be set to 1000 to 1x10<sup>5</sup>Pa. Desirably, it is referred to as 1x10<sup>5</sup>Pa or less, and may be 1x10<sup>4</sup>Pa or less still more desirably. When the pressure in the 1st process is low, the front face of the III group nitride semi-conductor layer with a superfluous metal produced becomes flat, and the front face of the 2nd III group nitride semi-conductor layer which grows on it is also effective in being easy to carry out flattening.

[0030] Moreover, although this invention does not prescribe especially the temperature of the substrate at the time of performing the temperature and the 2nd process of a substrate at the time of performing the 1st process, the 1st process is performed, it is the same as the temperature of the substrate at the time of performing the 2nd following process, or a more high thing is desirable [ the temperature of the substrate in the case ]. When it is the same as the temperature of the substrate at the time of performing the 2nd process or the 1st process is performed at higher temperature, there is an advantage that disassembly of the organometallic compound molecule which is III group material gas is performed efficiently, and the impurity by the alkyl group which is not decomposed in the crystal formed is not mixed.

[0031] It is made for the III group nitride semi-conductor formed at the 1st process of this invention to serve as an island-shape crystal lump. That is, it considers as a set of the island-shape crystal lump with which 1 to 500nm crowded [ width of face ], and 5 to about 100nm island-shape particle mass crowded [ height ]. By considering an III group nitride as an island-shape crystal, since many grain boundaries are produced in a crystal layer, it is thought that the effectiveness that \*\*\*\*\* and a drop become easy to remain there and function as a layer with a more superfluous metal is acquired. Moreover, distribution of an island-shape crystal may not be so dense, and you may be the structure which can be seen between a crystal lump and a crystal lump. In this case, since the field where the rates of crystal growth differ is intermingled on a front face, the consistency of a penetration rearrangement decreases according to the effectiveness of selective growth, and a better crystal can be produced.

[0032] Or it is made for the III group nitride semi-conductor formed at the 1st process of this invention to serve as a columnar crystal. That is, it considers as the columnar crystal with which 0.1 to 100nm gathered [ width of face ], and the particles of the shape of a 10 to about 500nm column gathered [ height ]. By using an III group nitride as a columnar crystal, since many grain boundaries are produced in a crystal layer, it is

thought that the effectiveness that \*\*\*\*\* and a drop become easy to remain there and function as a layer with a more superfluous metal is acquired.

[0033] Moreover, at the 2nd process of this invention, vapor growth of the III group nitride semiconducting crystal is carried out on the substrate which formed the III group nitride at the 1st process using an III group raw material and a nitrogen raw material. Since it is easy to carry out two-dimensional growth of the GaN to the III group nitride semiconducting crystal to grow up being GaN also in an III group nitride semi-conductor, it is easy to consider as the flat crystal film and is desirable. By GaN, if the flat and good crystal film is made to once produce, it will become easy on it to produce the semiconductor device structure using the III group nitride semiconducting crystal layer of various presentations.

[0034] In the 1st process of this invention, the 2nd process, or the process of the both, an organic metal chemical-vapor-deposition method (MOCVD law) and a vapor phase epitaxy method (VPE law) can be used as vapor growth. this inner MOCVD — law can adjust the rate of disassembly of an III group raw material, and a growth rate is also suitable for it — etc. — it is desirable by the reason. Moreover, according to the MOCVD method, various component structures of having a good property on a crystal can be produced, without taking out the substrate which carried out flattening outside a fission reactor.

[0035] the 2nd process — MOCVD — as for the pressure of 950 degrees C to 1200 degrees C, and an ambient atmosphere, it is [ the temperature of the substrate at the time of growing up an III group nitride semiconducting crystal by law ] desirable to be referred to as 1000 to  $1 \times 10^5$  Pa.

[0036] Moreover, as a nitrogen raw material used at the 2nd process, it is easy, and many handling is circulating in the commercial scene, and since a price is also cheap, it is desirable [ ammonia (NH<sub>3</sub>) is a gas, and ]. As an III group raw material, trimethylaluminum, triethylaluminum, tertiarybutyl aluminum, trimethylgallium, triethylgallium, a tertiarybutyl gallium, trimethylindium, triethylindium, a tertiarybutyl indium, and a cyclopentadienyl indium can be used. Moreover, as for the V/III ratio at the time of growing up an III group nitride semiconducting crystal at the 2nd process, being referred to as 500–20000 is desirable.

[0037] By the manufacture approach of an III group nitride semiconducting crystal of having the 1st and 2nd above-mentioned process, the process of a short time and power saving, on a substrate, homogeneity is high and can form a crystalline good III group nitride semiconducting crystal in this invention. Therefore, the III group nitride semi-conductor epitaxial wafer which has the laminated structure used for production of a light emitting diode, a laser diode, or an electron device is producible by forming an III group nitride semiconducting crystal layer further on the above-mentioned III group nitride semiconducting crystal.

[0038]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example.

(Example 1) The manufacture approach of the gallium nitride system compound semiconductor crystal concerning this invention is explained. Processing which circulates the gas containing the gas which made the mole ratio the steam of trimethylaluminum (TMAI) and the steam of trimethylgallium (TMGa), and was mixed as the 1st process on silicon on sapphire in this example 1 1:2, and the gas containing ammonia (NH<sub>3</sub>) was performed, TMGa and ammonia were circulated as the 2nd process, gallium nitride was grown up, and the GaN layer which consists of a gallium nitride crystal on silicon on sapphire was produced. The V/III ratio in the conditions used at the 1st process is about 85.

[0039] production of the sample containing the above-mentioned GaN layer — MOCVD — the following procedures performed using law. First, before introducing silicon on sapphire, the affix adhering to the interior of a fission reactor is heated and nitrized in the gas containing ammonia and hydrogen by the last growth performed with the same equipment, and it was made to be hard to decompose more than this. It introduced that a fission reactor lowered the temperature to a room temperature into the fission reactor made from waiting and the quartz continuously installed into the RF coil of an induction-heating type heater in silicon on sapphire. Silicon on sapphire was laid on the susceptor made from the carbon for heating in the glove compartment by which nitrogen inert gas replacement was carried out. After introducing a sample, nitrogen gas was circulated and the inside of a fission reactor was purged. After circulating nitrogen gas over for 10 minutes, the induction-heating type heater was operated and the temperature up of the substrate temperature was carried out to 1170 degrees C over 10 minutes. It was left for 9 minutes, circulating hydrogen gas and nitrogen gas, keeping substrate temperature at 1170 degrees C, and thermal cleaning on the front face of a substrate was performed. While performing thermal cleaning, hydrogen carrier gas was circulated for piping of the container (bubbler) containing the trimethylgallium (TMGa) which is the raw material connected to the fission reactor, and trimethylaluminum (TMAI), and bubbling was started. The temperature of each bubbler was uniformly adjusted using the thermostat for adjusting temperature. The steam of TMGa generated by bubbling and TMAI was circulated to piping to damage elimination equipment together with carrier gas, and was emitted out of the system through damage elimination equipment until the growth process started. The bulb of nitrogen carrier gas was made close after termination of thermal cleaning, and supply of the gas into a fission reactor was made only into hydrogen.

[0040] 1150 degrees C was made to lower the temperature of a substrate after the change of carrier gas. After checking that temperature had been stabilized at 1150 degrees C, the bulb of ammonia piping was opened and circulation into the furnace of ammonia was started. Then, the bulb of piping of TMGa and TMAI was changed to coincidence, the gas containing the steam of TMGa and TMAI was supplied into the fission reactor, and the 1st process which makes an III group nitride semi-conductor adhere on silicon on sapphire



was started. The mixing ratio of TMGa to supply and TMAI was adjusted so that it might be set to 2:1 by the mole fraction by the flow regulator installed in piping which carries out bubbling, and the amount of ammonia was adjusted so that a V/III ratio might be set to 85. The bulb of piping of TMGa and TMAI was changed to coincidence after the processing for 6 minutes, and supply was suspended for the gas containing the steam of TMGa and TMAI into the fission reactor. Then, supply of ammonia was also suspended and it held for 3 minutes as it is.

[0041] The bulb of piping of ammonia gas was changed after annealing for 3 minutes, and supply of ammonia gas was again started in the furnace. Ammonia was then circulated for 4 minutes. In the meantime, the flow rate of the flow regulator of piping of TMGa was adjusted. After 4 minutes, the bulb of TMGa was changed, supply into the furnace of TMGa was started, and growth of GaN was started. After growing up the above-mentioned GaN layer over about 1 hour, the bulb of piping of TMGa was changed, supply to the fission reactor of a raw material was ended, and growth was stopped. After ending growth of a GaN layer, the energization to an induction-heating type heater was stopped, and the temperature of a substrate was lowered over 20 minutes to the room temperature. Although the ambient atmosphere in a fission reactor was constituted from ammonia, nitrogen, and hydrogen like under growth during the temperature fall, supply of ammonia and hydrogen was suspended after checking that the temperature of a substrate has become 300 degrees C. Then, substrate temperature was lowered to the room temperature, circulating nitrogen gas, and the sample was taken out in atmospheric air.

[0042] The sample which formed the III group nitride semi-conductor layer with a superfluous metal which has a columnar structure on silicon on sapphire, and formed the GaN layer of 2-micrometer thickness by undoping on it according to the above process was produced. Some taken-out substrates are presenting the color which a blacking wash like a metal cut, and it was shown that the III group nitride semi-conductor layer formed in the interface with a substrate is the thing of stoichiometry with a superfluous metal. The growth side was a mirror plane.

[0043] Next, X-ray rocking curve (XRC) measurement of the undoping GaN layer which grew by the above-mentioned approach was performed. It carried out to measurement in respect of being the field and unsymmetrical side which are plane of symmetry (0002) (10-12), using Cu beta-rays X-ray generation source as the light source. Generally, in the case of a gallium nitride system compound semiconductor, the XRC spectral half-width of a field (0002) serves as an index of the surface smoothness (MOZAI city) of a crystal, and the XRC spectral half-width of a field (10-12) serves as an index of dislocation density (twist). As a result of this measurement, measurement of a field (0002) showed the undoping GaN layer produced by the approach of this invention, and it showed half-value-width 350 seconds for half-value-width 230 seconds in the field (10-12).

[0044] Moreover, the outermost surface of the above-mentioned GaN layer was observed using the common atomic force microscope (AFM). Consequently, the growth pit was not seen in a front face, but the front face of good morphology was observed.

[0045] When the cross section of this sample was observed with the transmission electron microscope (TEM), the AlN film which has many grain boundaries in a substrate side and an abbreviation perpendicular direction was observed by the interface of silicon on sapphire and a gallium nitride layer. Thickness was about 60nm and the distance of a grain boundary and a grain boundary was 5nm to 50nm. It is thought that this layer is a layer which consists of the aggregate of a longwise columnar crystal. According to elemental analysis, this film contained about 20% of Ga.

[0046] (Example 2) In the example 2, it experimented by the almost same process as an example 1 using the conditions from which making growth of an III group nitride semi-conductor into 2 minutes at the 1st process only differs. Also in this case, the front face of the taken-out wafer was a mirror plane-like. The color was transparent and colorless.

[0047] When the cross section of this sample was observed with the transmission electron microscope (TEM), it was checked that the island-shape AlN crystal lump exists in the interface of silicon on sapphire and a gallium nitride layer. According to elemental analysis, this crystal lump contained about 15% of Ga.

[0048] When the growth same to this experiment process and the middle was performed, the sample which stopped the process and was taken out from the growth furnace before growth of a gallium nitride layer was produced and the morphology of the front face was observed with the atomic force microscope (AFM), the aluminum nitride crystal lumps with which a cross section has the configuration of trapezoidal shape were scattered by the shape of a hexagon the configuration seen from the top wore on the sapphire front face.

[0049] (Example 3) In this example 3, silicon on sapphire was introduced into the fission reactor after the last experiment, without carrying out baking before performing growth, the gas containing the steam of trimethylaluminum (TMAI) was circulated as the 1st process, TMGa and ammonia were circulated as the 2nd process, gallium nitride was grown up, and the GaN layer which consists of a gallium nitride crystal on silicon on sapphire was produced. Although the meant V/III ratio in this example is 0, little N atom is supplied by decomposition of the affix adhering to the wall surface and top plate of a fission reactor etc. on the substrate.

[0050] production of the sample containing the above-mentioned GaN layer — MOCVD — the following procedures performed using law. First, silicon on sapphire was introduced into the fission reactor made from a quartz installed into the RF coil of an induction-heating type heater. Silicon on sapphire was laid on the susceptor made from carbon for heating in the glove compartment by which nitrogen inert gas replacement



was carried out. After introducing a sample, nitrogen gas was circulated and the inside of a fission reactor was purged. After circulating nitrogen gas over for 10 minutes, the induction-heating type heater was operated and the temperature up of the substrate temperature was carried out to 600 degrees C over 10 minutes. It was left for 9 minutes, circulating hydrogen gas, keeping substrate temperature at 600 degrees C. Between them, hydrogen carrier gas was circulated for piping of the container (bubbler) containing the trimethylgallium (TMGa) which is the raw material connected to the fission reactor, and trimethylaluminum (TMAI), and bubbling was started. The temperature of each bubbler was uniformly adjusted using the thermostat for adjusting temperature. The steam of TMGa generated by bubbling and TMAI was circulated to piping to damage elimination equipment together with carrier gas, and was emitted out of the system through damage elimination equipment until the growth process started. Then, supply of hydrogen gas was started into the fission reactor by making the bulb of nitrogen carrier gas close.

[0051] The temperature up of the temperature of a substrate was carried out to 1150 degrees C after the change of carrier gas. After checking that temperature had been stabilized at 1150 degrees C, the bulb of piping of TMAI was changed and the gas containing the steam of TMAI was supplied into the fission reactor. Under the present circumstances, I think that little N was supplied to TMAI and coincidence to the substrate by decomposition of the affix adhering to the wall surface and top plate of a fission reactor. The bulb of piping of TMAI was changed to coincidence after the processing for 9 minutes, into the fission reactor, supply was suspended and the gas containing the steam of TMAI was held for 3 minutes as it was.

[0052] The bulb of piping of ammonia gas was changed after annealing for 3 minutes, and supply of ammonia gas was started in the furnace. Ammonia was then circulated for 4 minutes. In the meantime, the flow rate of the flow regulator of piping of TMGa was adjusted. After 4 minutes, the bulb of TMGa was changed, supply into the furnace of TMGa was started, and growth of GaN was started. After growing up the above-mentioned GaN layer over about 1 hour, the bulb of piping of TMGa was changed, supply to the fission reactor of a raw material was ended, and growth was stopped. After ending growth of a GaN layer, the energization to an induction-heating type heater was stopped, and the temperature of a substrate was lowered over 20 minutes to the room temperature. Although the ambient atmosphere in a fission reactor was constituted from ammonia, nitrogen, and hydrogen like under growth during the temperature fall, supply of ammonia and hydrogen was suspended after checking that the temperature of a substrate has become 300 degrees C. Then, substrate temperature was lowered to the room temperature, circulating nitrogen gas, and the sample was taken out in atmospheric air.

[0053] The sample which formed the III group nitride semi-conductor layer with a superfluous metal which has a columnar structure at the 1st process on silicon on sapphire, and formed the GaN layer of 2-micrometer thickness by undoping on it according to the above process was produced. The taken-out substrate is presenting the color which a blacking wash like a metal cut somewhat like the example 1, and it was shown that the III group nitride semi-conductor formed in the interface with a substrate is the thing of stoichiometry with a superfluous metal. The growth side was a mirror plane.

[0054] Next, XRC measurement of the undoping GaN layer which grew by the above-mentioned approach was performed. It carried out to measurement in respect of being the field and unsymmetrical side which are plane of symmetry (0002) (10-12), using Cu beta-rays X-ray generation source as the light source. As a result of measurement, measurement of a field (0002) showed the undoping GaN layer produced by the approach of this invention, and it showed half-value-width 330 seconds for half-value-width 200 seconds in the field (10-12).

[0055] Moreover, the outermost surface of the above-mentioned GaN layer was observed using the common atomic force microscope (AFM). Consequently, the growth pit was not seen in a front face, but the front face of good morphology was observed.

[0056] When the cross section of this sample was observed with the transmission electron microscope (TEM), the AlN film which has many grain boundaries in a substrate side and an abbreviation perpendicular direction was observed by the interface of silicon on sapphire and a gallium nitride layer. Thickness was about 20nm and the distance of a grain boundary and a grain boundary was 10nm to 50nm. It is thought that this layer is a layer which consists of the aggregate of a longwise columnar crystal. According to elemental analysis, this film contained about 5% of Ga.

[0057] (Example 4) In this example 4, processing which circulates the gas containing the gas which made the mole ratio the steam of trimethylaluminum (TMAI) and the steam of trimethylindium (TMIIn), and was mixed by 2:1 as the 1st process on silicon on sapphire, using nitrogen as carrier gas was performed, TMGa and ammonia were circulated as the 2nd process, gallium nitride was grown up, and the GaN layer which consists of a gallium nitride crystal on silicon on sapphire was produced. In the 1st process, the nitrogen gas which is carrier gas decomposes slightly, and it is thought that the little nitrogen atom is supplied.

[0058] production of the sample containing the above-mentioned GaN layer — MOCVD — the following procedures performed using law. First, before introducing silicon on sapphire, the affix adhering to the interior of a fission reactor is heated in the gas containing ammonia and hydrogen, and it nitrides, and was made not to decompose by the last growth performed with this equipment. It introduced that a fission reactor lowered the temperature to a room temperature into the fission reactor made from waiting and the quartz continuously installed into the RF coil of an induction-heating type heater in silicon on sapphire. Silicon on sapphire was laid on the susceptor made from carbon for heating in the glove compartment by which nitrogen inert gas replacement was carried out. After introducing a sample, nitrogen gas was circulated and the inside of a fission

reactor was purged. After circulating nitrogen gas over for 10 minutes, the induction-heating type heater was operated and the temperature up of the substrate temperature was carried out to 1170 degrees C over 10 minutes. It was left for 9 minutes, circulating hydrogen gas, keeping substrate temperature at 1170 degrees C, and thermal cleaning on the front face of a substrate was performed. While performing thermal cleaning, hydrogen carrier gas was circulated for piping of the container (bubbler) containing the trimethylgallium (TMGa) which is the raw material connected to the fission reactor, and trimethylaluminum (TMAI), and trimethylindium (TMIn), and bubbling was started. The temperature of each bubbler was uniformly adjusted using the thermostat for adjusting temperature. The steam of TMGa generated by bubbling, TMAI, and TMIn was circulated to piping to damage elimination equipment together with carrier gas, and was emitted out of the system through damage elimination equipment until the growth process started. The bulb of hydrogen carrier gas was made close after termination of thermal cleaning, it changed and supply of the gas into a fission reactor was used as nitrogen by making the supply bulb of nitrogen gas open.

[0059] 1150 degrees C was made to lower the temperature of a substrate after the change of carrier gas. After checking that temperature had been stabilized at 1150 degrees C, the bulb of piping of TMIn and TMAI was changed to coincidence, the gas containing the steam of TMIn and TMAI was supplied into the fission reactor, and the processing to which an III group nitride semi-conductor is made to adhere on silicon on sapphire as the 1st process was started. The mixing ratio of TMIn to supply and TMAI was adjusted so that it might be set to 1:2 by the mole fraction by the flow regulator installed in piping which carries out bubbling. The bulb of piping of TMIn and TMAI was changed to coincidence after the processing for 6 minutes, into the fission reactor, supply was suspended and the gas containing the steam of TMIn and TMAI was held for 3 minutes as it was.

[0060] The bulb of piping of ammonia gas was changed after annealing for 3 minutes, and supply of ammonia gas was started in the furnace. Ammonia was then circulated for 4 minutes. In the meantime, the flow rate of the flow regulator of piping of TMGa was adjusted. After 4 minutes, the bulb of TMGa was changed, supply into the furnace of TMGa was started, and growth of GaN was started. After growing up the above-mentioned GaN layer over about 1 hour, the bulb of piping of TMGa was changed, supply to the fission reactor of a raw material was ended, and growth was stopped. After ending growth of a GaN layer, the energization to an induction-heating type heater was stopped, and the temperature of a substrate was lowered over 20 minutes to the room temperature. Although the ambient atmosphere in a fission reactor was constituted from ammonia, nitrogen, and hydrogen like under growth during the temperature fall, supply of ammonia and hydrogen was suspended after checking that the temperature of a substrate has become 300 degrees C. Then, substrate temperature was lowered to the room temperature, circulating nitrogen gas, and the sample was taken out in atmospheric air.

[0061] The sample which formed the III group nitride semi-conductor layer with a superfluous metal which has a columnar structure on silicon on sapphire, and formed the GaN layer of 2-micrometer thickness by undoping on it according to the above process was produced. The taken-out substrate was transparent and colorless. The growth side was a mirror plane.

[0062] Next, XRC measurement of the undoping GaN layer which grew by the above-mentioned approach was performed. It carried out to measurement in respect of being the field and unsymmetrical side which are plane of symmetry (0002) (10-12), using Cu beta-rays X-ray generation source as the light source. As a result of this measurement, measurement of a field (0002) showed the undoping GaN layer produced by the approach of this invention, and it showed half-value-width 400 seconds for half-value-width 350 seconds in the field (10-12).

[0063] Moreover, the outermost surface of the above-mentioned GaN layer was observed using the common atomic force microscope (AFM). Consequently, the growth pit was not seen in a front face, but the front face of good morphology was observed.

[0064] When the cross section of this sample was observed with the transmission electron microscope (TEM), the AlInN film which has many grain boundaries in a substrate side and an abbreviation perpendicular direction was observed by the interface of silicon on sapphire and a gallium nitride layer. Thickness was about 10nm and the distance of a grain boundary and a grain boundary was 5nm to 50nm. It is thought that this layer is a layer which consists of the aggregate of a longwise columnar crystal.

[0065] (Example 5) This example 5 explains the manufacture approach of a gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of having used the manufacture approach of the III nitride semiconducting crystal of this invention. In this example 5, the flat low Si dope GaN crystal was produced using the same conditions as an example 3, and the epitaxial wafer which has the epitaxial layer structure for semi-conductor light emitting devices which forms an III group nitride semiconducting crystal layer on it further, and is finally shown in drawing 1 was produced. An epitaxial wafer that is, on the silicon on sapphire 9 which has the c-th page After forming the AlN layer 8 with a superfluous metal which has column-like structure by the same growth approach as having indicated in the example 3, Sequentially from a substrate side The concentration of electrons of  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  Start in the 2 micrometers low Si dope GaN layer 7 which it has, the 1.8 micrometers high Si dope GaN layer 6 with the concentration of electrons of  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , the 100A In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N cladding layer 5 with the concentration of electrons of  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , and a GaN barrier layer, and finish with a GaN barrier layer. The GaN barrier layer 3 of six layers which makes thickness 70A, Thickness

The aluminum $0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  diffusion prevention layer 2 of the non dope of 20 or 30A of multiplex quantum well structures which consist of an  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer 4 of the non dope of five layers made into 20A, and the 0.15-micrometer Mg dope GaN layer 1 with the electron hole concentration of  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . It has the structure which carried out the laminating. Moreover, the top view of the electrode structure of the semiconductor light emitting device produced by this example 5 is shown in drawing 2.

[0066] production of a wafer which has the epitaxial layer of the above-mentioned semiconductor light emitting device structure — MOCVD — the following procedures performed using law. The same procedure was used as the example 3 described until it formed the AlN layer 8 which has column-like structure on silicon on sapphire. The flow rate of the flow regulator of piping of TMGa was adjusted continuing circulation of ammonia, after forming the AlN layer 8 which has column-like structure on silicon on sapphire. Moreover, the circulation to piping of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  was started.  $\text{Si}_2\text{H}_6$  were circulated to piping to damage elimination equipment together with carrier gas, and they were emitted out of the system through damage elimination equipment until growth of the GaN layer of a low Si dope started. The bulb of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  was changed to TMGa after that, supply into TMGa and the furnace of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  was started, growth of GaN of a low dope was started, and the above-mentioned GaN layer was grown up over 15 minutes per hour [ about ]. The amount which  $\text{SiH}_4$  circulates is examined in advance, and it was adjusted so that the concentration of electrons of a low Si dope GaN layer might be set to  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Thus, the low Si dope GaN layer 7 which accomplishes 2-micrometer thickness was formed.

[0067] Furthermore, the n mold GaN layer 6 of a high Si dope was grown up on this low Si dope GaN layer 7. Supply into TMGa and the furnace of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  was suspended over for 1 minute after growing up the GaN layer of a low Si dope. In the meantime, the amount of circulation of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  was changed. The amount to circulate is examined in advance, and it was adjusted so that the concentration of electrons of a high Si dope GaN layer might be set to  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Supplying ammonia was continued into the furnace by the flow rate as it is. TMGa and supply of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  were resumed after the halt for 1 minute, and it grew up over 1 hour. By this actuation, the high Si dope GaN layer which accomplishes 1.8-micrometer thickness was formed.

[0068] After growing up the high Si dope GaN layer 6, the bulb of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  was changed to TMGa, and supply into the furnace of these raw materials was suspended. Making it circulate as it is, ammonia changed the bulb and changed carrier gas from hydrogen to nitrogen. Then, the temperature of a substrate was reduced from 1160 degrees C to 800 degrees C. While waiting for modification of the temperature in a furnace, the amount of supply of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  was changed. The amount to circulate is examined in advance, and it was adjusted so that the concentration of electrons of an Si dope InGa $\text{N}$  cladding layer might be set to  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Supplying ammonia was continued into the furnace by the flow rate as it is. Moreover, circulation of the carrier gas to the bubbler of trimethylindium (TMIn) and triethylgallium (TEGa) was started beforehand. The steam of TMIn generated by  $\text{Si}_2\text{H}_6$  gas and bubbling and TEGa was circulated to piping to damage elimination equipment together with carrier gas, and was emitted out of the system through damage elimination equipment until the growth process of a cladding layer started. Then, it waited to stabilize the condition in a furnace, TMIn, TEGa, and the bulb of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  were changed to coincidence, and supply into the furnace of these raw materials was started. Supply was continued over for about 10 minutes, and the Si dope  $\text{In}0.1\text{Ga}0.9\text{N}$  cladding layer 5 which accomplishes 100A thickness was formed. Then, TMIn, TEGa, and the bulb of  $\text{Si}_2\text{H}_6$  were changed, and supply of these raw materials was suspended.

[0069] Next, the multiplex quantum well structure 20 which consists of well layers 4 which consist of the barrier layer 3 and  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  which consists of GaN was produced. In production of multiplex quantum well structure, the GaN barrier layer 3 was first formed on the Si dope  $\text{In}0.1\text{Ga}0.9\text{N}$  cladding layer 5, and the  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer 4 was formed on the GaN barrier layer. After carrying out the repeat laminating of this structure 5 times, the 6th GaN barrier layer was formed on the 5th  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer, and it considered as the structure which constituted the both sides of the multiplex quantum well structure 20 from a GaN barrier layer 3. That is, after growth termination of an Si dope  $\text{In}0.1\text{Ga}0.9\text{N}$  cladding layer, after stopping over for 30 seconds, substrate temperature, the pressure in a furnace, and the flow rate and class of carrier gas remained as it was, changed the bulb of TEGa and performed supply into the furnace of TEGa. After supplying TEGa over for 7 minutes, the bulb was changed again, supply of TEGa was suspended and growth of a GaN barrier layer was ended. This formed the GaN barrier layer 3 which accomplishes 70A thickness.

[0070] While growing up the GaN barrier layer, the flow rate of TMIn which was being passed for piping to an exclusion facility was adjusted as compared with the time of growth of a cladding layer so that it might be made a molar flow rate and might double. After growth termination of a GaN barrier layer, after suspending supply of an III group raw material over for 30 seconds, substrate temperature, the pressure in a furnace, and the flow rate and class of carrier gas remained as it was, changed the bulb of TEGa and TMIn and performed supply into the furnace of TEGa and TMIn. After performing supply of TEGa and TMIn over for 2 minutes, the bulb was changed again, supply of TEGa and TMIn was suspended, and growth of an  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer was ended. The  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer 4 which accomplishes 20A thickness by this was formed.

[0071] After growth termination of an  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer, after suspending supply of an III group raw material over for 30 seconds, substrate temperature, the pressure in a furnace, and the flow rate and class of carrier gas remained as it was, started supply into the furnace of TEGa, and grew the GaN barrier layer again. Such a procedure was repeated 5 times and five-layer a GaN barrier layer and a five-layer  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer were produced. Furthermore, the GaN barrier layer was formed on the last  $\text{In}0.2\text{Ga}0.8\text{N}$  well layer.

[0072] On the multiplex quantum well structure 20 ended by this GaN barrier layer, the aluminum<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N diffusion prevention layer 2 of a non dope was produced. Circulation of the carrier gas to the bubbler of trimethyl aluminum NIMUUMU (TMAI) was started beforehand. The steam of TMAI generated by bubbling was circulated to piping to damage elimination equipment together with carrier gas, and was emitted out of the system through damage elimination equipment until the growth process of a diffusion prevention layer started.

[0073] It waited to stabilize the pressure in a furnace, the bulb of TEGa and TMAI was changed, and supply into the furnace of these raw materials was started. Then, after growing up over for about 3 minutes, supply of TEGa and TMAI was suspended and growth of the aluminum<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N diffusion prevention layer of a non dope was stopped. This formed the aluminum<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N diffusion prevention layer 2 of the non dope which accomplishes 30Å thickness.

[0074] The GaN layer 1 of Mg dope was produced on the aluminum<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N diffusion prevention layer of this non dope. After suspending supply of TEGa and TMAI and completing growth of the aluminum<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N diffusion prevention layer of a non dope, the temperature of a substrate was gone up at 1060 degrees C, having applied for 2 minutes. Furthermore, carrier gas was changed into hydrogen. Moreover, circulation of the carrier gas to the bubbler of bis(cyclopentadienyl) magnesium (Cp<sub>2</sub>Mg) was started beforehand. The steam of Cp<sub>2</sub>Mg generated by bubbling was circulated to piping to damage elimination equipment together with carrier gas, and was emitted out of the system through damage elimination equipment until the growth process of a Mg dope GaN layer started.

[0075] It waited to change temperature and a pressure and to stabilize the pressure in a furnace, the bulb of Cp<sub>2</sub>Mg was changed to TMGa, and supply into the furnace of these raw materials was started. The amount which circulates Cp<sub>2</sub>Mg is examined in advance, and it was adjusted so that the electron hole concentration of a Mg dope GaN cladding layer might be set to  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Then, after growing up over for about 6 minutes, supply of TMGa and Cp<sub>2</sub>Mg was suspended and growth of the GaN layer of Mg dope was stopped. Thereby, the Mg dope GaN layer 1 which accomplishes 0.15-micrometer thickness was formed.

[0076] After ending growth of a Mg dope GaN layer, the energization to an induction-heating type heater was stopped, and the temperature of a substrate was lowered over 20 minutes to the room temperature. During the temperature fall from growth temperature to 300 degrees C, the carrier gas in a fission reactor was constituted only from nitrogen, it was made capacity, and 1% of NH<sub>3</sub> was circulated. Then, when it checked that substrate temperature had become 300 degrees C, circulation of NH<sub>3</sub> was stopped, and the controlled atmosphere was used only as nitrogen. It checked that substrate temperature had lowered the temperature to the room temperature, and the wafer was taken out in atmospheric air.

[0077] With the above procedures, the epitaxial wafer which has the epitaxial layer structure for semi-conductor light emitting devices was produced. Even if the Mg dope GaN layer did not perform annealing treatment for activating p mold carrier, it showed p mold here.

[0078] Subsequently, the light emitting diode which is a kind of a semi-conductor light emitting device was produced using the epitaxial wafer with which the laminating of the epitaxial layer structure was carried out on the above-mentioned silicon on sapphire. About the produced wafer, with well-known photolithography, the translucency p electrode 13 which consists only of Au joined to p electrode bonding pad 12 with the structure which carried out the laminating of titanium, aluminum, and the gold to order from the front-face side at it was formed on the front face 14 of a Mg dope GaN layer, and p lateral electrode was produced. Furthermore, the n electrode 10 which becomes the part which performed dry etching to the wafer after that, was made to expose the part 11 which forms n lateral electrode of a high Si dope GaN layer, and was exposed from four layers, nickel, aluminum, Ti, and Au, was produced. The electrode which has a configuration as shown on a wafer at drawing 2 according to these activities was produced.

[0079] thus — the wafer in which the electrode by the side of p and n was formed — the rear face of silicon on sapphire — grinding — it ground and considered as the mirror-like side. Then, it laid on the leadframe, it connected to the leadframe by the gold streak, and considered as the light emitting device so that this wafer might be cut for the chip of the square of 350-micrometer angle and an electrode might turn up. When forward current was passed to inter-electrode [ by the side of p of the light emitting diode produced as mentioned above and n ], the forward voltage in 20mA of currents was 3.0V. Moreover, when luminescence was observed through the translucency electrode by the side of p, luminescence wavelength is 470nm and the radiant power output showed 6 cds. About the light emitting diode of the produced wafer mostly produced from the whole surface, the property of such light emitting diode varied and was acquired that there is nothing.

[0080]

[Effect of the Invention] Since there are little rise and fall of temperature when the manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal of this invention is used, time amount required for a process is short, and there is little power consumption. By this, compaction of a manufacture process and the formation of \*\* cost are possible. Moreover, according to there being little change of temperature, the curvature of a substrate can be suppressed to the minimum and the homogeneity of a crystal property becomes good. Consequently, if the semi-conductor light emitting device using a gallium nitride system compound semiconductor is manufactured using the manufacture approach of the III group nitride semiconducting crystal of this invention, the light emitting diode which has an almost uniform property in a wafer side by high brightness is producible.

[0081] Moreover, according to the approach indicated to this invention, as compared with the approach using

the conventional AlN which carried out elevated-temperature growth, column nature is small, dislocation density is small and the component structure produced on it can produce the crystal in which a good component property is shown.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the cross section of the epitaxial wafer which has the epitaxial layer structure for semi-conductor light emitting devices concerning the example 5 of this invention.

[Drawing 2] It is the top view showing the electrode structure of the semi-conductor light emitting device concerning the example 5 of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Mg Dope GaN Layer
- 2 Aluminum0.2Ga0.8N Diffusion Prevention Layer of Non Dope
- 3 GaN Barrier Layer
- 4 In0.2Ga0.8N Well Layer
- 5 In0.1Ga0.9N Cladding Layer
- 6 High Si Dope GaN Layer
- 7 Low Si Dope GaN Layer
- 8 AlN Layer with Superfluous Metal
- 9 Silicon on Sapphire
- 10 N Electrode
- 11 Part Which Forms N Lateral Electrode of High Si Dope GaN Layer
- 12 P Electrode Bonding Pad
- 13 Translucency P Electrode
- 14 Front Face of Mg Dope GaN Layer
- 20 Multiplex Quantum Well Structure

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-243302

(P2003-243302A)

(43) 公開日 平成15年8月29日(2003.8.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/20		H 0 1 L 21/20	4 G 0 7 7
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	4 K 0 3 0
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	D 5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
33/00		33/00	C 5 F 0 5 2
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-38841(P2002-38841)

(22) 出願日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 三木久幸

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社総合研究所秩父研究室内

(72) 発明者 桜井哲朗

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号  
昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物半導体結晶、その製造方法、I I I 族窒化物半導体エピタキシャルウェーハ

(57) 【要約】

【課題】基板上に簡素化された方法で高品質のI I I 族窒化物半導体結晶を成長することを可能とする。

【解決手段】加熱した基板上に、V/I I I 比を1000以下(V/I I I 比が0の場合を含む)としてI I I 族原料を供給し、I I I 族窒化物半導体(I I I 族窒化物半導体はInGaAlNで表されるものとする。)を形成し、その後I I I 族原料と窒素原料を用いて、該基板上にI I I 族窒化物半導体結晶を気相成長させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】加熱した基板上に、 $V/III$ 比を1000以下（ $V/III$ 比が0の場合を含む）としてIII族原料を供給し、III族窒化物半導体（以下、III族窒化物半導体は $InGaAlN$ で表されるものとする。）を形成する第1の工程と、その後III族原料と窒素原料を用いて、該基板上にIII族窒化物半導体結晶を気相成長させる第2の工程を有するIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項2】前記基板としてサファイア（ $Al_2O_3$ ）を用いることを特徴とする請求項1に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項3】前記第1の工程で供給するIII族原料が、少なくともAlを含むことを特徴とする請求項1または2に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項4】前記第2の工程で、基板上に気相成長させるIII族窒化物半導体結晶がGaNからなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項5】前記第2の工程で、窒素原料としてアンモニア（ $NH_3$ ）を用いることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項6】前記第1の工程または第2の工程の少なくとも一方において、気相成長を有機金属化学気相成長法（MOCVD法）で行うことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項7】前記第1の工程で形成したIII族窒化物半導体が島状結晶塊であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項8】前記第1の工程で形成したIII族窒化物半導体が柱状結晶であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項9】前記柱状結晶が、その側面が基板面とおおむね垂直であるように基板上に付着していることを特徴とする請求項8に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項10】加熱した基板上に第1のIII族窒化物半導体を作製し、その上に第2のIII族窒化物半導体結晶を作製するIII族窒化物半導体結晶の製造方法において、第1のIII族窒化物半導体が柱状結晶または島状結晶の集合体であることを特徴とするIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項11】前記柱状結晶が、その側面が基板面とおおむね垂直であるように基板上に付着していることを特徴とする請求項10に記載のIII族窒化物半導体結晶の製造方法。

【請求項12】請求項1ないし11のいずれか1項に記載の方法で製造したIII族窒化物半導体結晶。

【請求項13】請求項12に記載のIII族窒化物半導体結晶の上に、さらにIII族窒化物半導体結晶層を形成したIII族窒化物半導体エピタキシャルウェーハ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ダイオード（LED）、レーザダイオード（LD）、電子デバイス等の作製に用いられる結晶性の良いIII族窒化物半導体（以下、III族窒化物半導体は $InGaAlN$ で表されるものとする。）結晶とその製造方法に関する。特に結晶性の良いIII族窒化物半導体結晶をサファイア基板上にエピタキシャル成長させるために好適に用いることができるIII族窒化物半導体結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】III族窒化物半導体は、可視光から紫外光領域に相当するエネルギーの直接遷移型のバンドギャップをもち高効率な発光が可能であるため、LEDやLDとしての製品化が成されている。また窒化アルミニウムガリウム（ $AlGaIn$ ）と窒化ガリウム（ $GaN$ ）とのヘテロ接合界面では、III族窒化物半導体に特徴的な圧電効果による2次元電子層が発現するなど、電子デバイスとしても従来のIII-V族化合物半導体では得られない特性が得られるポテンシャルを持っている。

【0003】しかしながらIII族窒化物半導体は、単結晶の育成温度で2000気圧に及ぶ窒素の解離圧があるため、単結晶の育成が困難であり、他のIII-V族化合物半導体のようにエピタキシャル成長に使用する基板として、そのIII族窒化物半導体の単結晶基板を利用することは現状では困難である。そこで、エピタキシャル成長に使用する基板としては、サファイア（ $Al_2O_3$ ）単結晶や炭化珪素（ $SiC$ ）単結晶等の異種の材質からなる基板が用いられる。

【0004】これらの異種基板と、その上にエピタキシャル成長させるIII族窒化物半導体結晶の間には大きな格子不整合が存在する。例えばサファイア（ $Al_2O_3$ ）と窒化ガリウム（ $GaN$ ）の間には16%、 $SiC$ と窒化ガリウムの間には6%の格子不整合が存在する。一般にこのような大きな格子不整合の存在する場合には、基板上に結晶を直接エピタキシャル成長させることが困難であり、成長させても結晶性の良好な結晶は得られない。そこで、有機金属化学気相成長（MOCVD）法によりサファイア単結晶基板や $SiC$ 単結晶基板の上にIII族窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長する場合、特許第3026087号公報や特開平4-297023号公報に示されているように、窒化アルミニウム（ $AlN$ ）や $AlGaIn$ で構成される低温バッファ層と呼ばれる層を基板の上にまず堆積し、その上に高温

でⅢ族窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させる方法が一般に行われてきた。

【0005】また、上記した低温バッファ層を用いた成長方法の他にも、例えば、P. Kung, et al., *Applied Physics Letters*, **66** (1995), 2958. や特開平9-644777のように、900℃から1200℃程度の高温の温度範囲で成長したAlN層を基板上に形成し、その上に窒化ガリウムを成長させる方法も開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】基板としてサファイアを用いる場合、上記の低温バッファ層は概略次のようにして形成される。まずサファイア基板をMOCVD法の成長装置内で1000℃～1200℃の高温に加熱し、表面の酸化膜等を除去する。その後、成長装置の温度を低下させて400～600℃程度の温度で、基板上にV/Ⅲ比を3000～10000として、有機金属原料と窒素源を同時に供給して、低温バッファ層を堆積させる。ここでV/Ⅲ比とは、Ⅲ-V族化合物半導体結晶をMOCVD法で成長させる際に、反応炉に流通するⅢ族元素を含む分子のモル数と、V族元素を含む分子のモル数の比率である。例えば、TMGaとアンモニアを用いて窒化ガリウムを成長させる場合には、反応炉内に流通するTMGaのモル数とアンモニアのモル数との比である。その後、有機金属原料の供給を停止し、成長装置の温度を再度上昇させて低温バッファ層の結晶化と呼ばれる熱処理を行い、しかる後に目的とするⅢ族窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させる。

【0007】低温バッファ層の堆積温度である400℃～600℃では、原料として用いられる有機金属原料や窒素源、特に窒素源として用いられるアンモニアの熱分解は不十分である。従ってこのような低温で堆積させたままの低温バッファ層中には欠陥が多く含まれる。また低温で原料を反応させる為に、原料の有機金属のアルキル基や未分解の窒素源の間で重合反応を生じて、これらの反応物などの不純物も低温バッファ層の結晶中に多量に含まれる。

【0008】これらの欠陥や不純物を解消するために行われるのが、低温バッファ層の結晶化と呼ばれる熱処理の工程である。バッファ層の結晶化工程は、不純物や欠陥を多く含む低温バッファ層に、Ⅲ族窒化物半導体結晶のエピタキシャル成長温度に近い高温で熱処理を行い、これらの不純物や欠陥の除去を行う。

【0009】以上のように低温バッファ層を用いた成長方法では、基板温度をサーマルクリーニングの温度である1200℃からバッファ層を成長させる温度である500℃近辺まで降温し、続いて500℃近辺からアニールを行う1000℃近い温度領域まで比較的短時間で上

昇させる必要がある。この際、一般的に、冷却に伴う温度の変更には長い時間を必要とし、急激な温度の上昇には多くの量のエネルギーを必要とする。

【0010】また、このようなさまざまな温度の履歴を基板に与えることにより、基板には反りが生じる。更に、基板は反りによって割れやひびが生じることもある。また、基板の反りはその上に成長する結晶層に影響を与え、特にLED構造を作製する際には発光波長や発光強度の基板面内での不均一さを生じる。

10 【0011】また、このような低温バッファ層を用いた成長方法に対し、900℃から1200℃程度の高温の温度範囲で成長したAlNを基板上に形成し、その上に窒化ガリウムを成長させる方法も開示されている（例えば、P. Kung, et al., *Applied Physics Letters*, **66** (1995), 2958. など）。この先行例には、この方法によって(0002)面のX線ロッキングカーブにして30 arc secと非常に良好な結晶を作製することが可能であることが記載されている。しかしながら、我々がこの手法を追試した所によれば、この手法で作製した窒化ガリウム結晶膜はカラム性の非常に高い結晶であり、結晶内に多くの粒界を含むことが判った。このような結晶は、基板から表面に向けて発生する貫通転位の密度が高い。このため、発光素子や電子デバイスなどの素子構造を作製しても良い特性が得られない。

20 【0012】また、同様に高温で作製したAlN層を用いた成長方法は、特開平9-644777の中でも述べられている。この文献中では作製するⅢ族窒化物半導体結晶が結晶性の良好な単結晶であることが望ましいとされている。我々は実験を重ねたが、上記した文献に記載された方法と同様に、この文献に記述されたような、良好な単結晶AlN膜を用いた成長方法では、素子構造を作製して良好な特性を得られるような結晶を成長することはできなかった。これは、結晶性の良好な単結晶の層をバッファ層として使用すると、その上にⅢ族窒化物半導体結晶を成長させる際、成長初期に付着した原子のマイグレーションがうまく行われず、2次元成長しにくいと考えている。

30 【0013】このように、素子を作製するに十分な結晶性のⅢ族窒化物半導体結晶を得ることができないため、高温で成長したAlNバッファ層を用いたⅢ族窒化物半導体結晶の成長方法は、現時点ではあまり一般的ではない。

【0014】本発明は、このように多くの温度領域を設定する必要のある低温バッファ層を用いる方法や作製される結晶の品質に問題のある高温AlN層を用いる方法に替わり、温度変化が比較的少ない工程で高品質のⅢ族窒化物半導体結晶を形成することが可能なⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法を提供する。特に、サファイア基板上に高品質のⅢ族窒化物半導体結晶をエピ

タキシャル成長することが可能なⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法を提供するものである。また、本発明は、前記のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法で製造した高品質のⅢⅢ族窒化物半導体結晶と、そのⅢⅢ族窒化物半導体結晶を用いたⅢⅢ族窒化物半導体エピタキシャルウェーハである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(1) 加熱した基板上に、 $V/ⅢⅢ$ 比を1000以下 ( $V/ⅢⅢ$ 比が0の場合を含む) としてⅢⅢ族原料を供給し、ⅢⅢ族窒化物半導体 (以下、ⅢⅢ族窒化物半導体は  $InGaAlN$  で表されるものとする。) を形成する第1の工程と、その後ⅢⅢ族原料と窒素原料を用いて、該基板上にⅢⅢ族窒化物半導体結晶を気相成長させる第2の工程を有するⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(2) 前記基板としてサファイア ( $Al_2O_3$ ) を用いることを特徴とする(1)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(3) 前記第1の工程で供給するⅢⅢ族原料が、少なくともAlを含むことを特徴とする上記(1)または(2)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(4) 前記第2の工程で、基板上に気相成長させるⅢⅢ族窒化物半導体結晶が  $GaN$  からなることを特徴とする上記(1)ないし(3)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(5) 前記第1の工程または第2の工程の少なくとも一方において、気相成長を有機金属化学気相成長法 (MOCVD法) で行うことを特徴とする上記(1)ないし(4)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(6) 前記第2の工程で、窒素原料としてアンモニア ( $NH_3$ ) を用いることを特徴とする上記(1)ないし(5)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(7) 前記第1の工程で形成したⅢⅢ族窒化物半導体が島状結晶塊であることを特徴とする上記(1)ないし(6)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(8) 前記第1の工程で形成したⅢⅢ族窒化物半導体が柱状結晶であることを特徴とする上記(1)ないし(7)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(9) 前記柱状結晶が、その側面が基板面とおおむね垂直であるように基板上に付着していることを特徴とする(8)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

である。

【0016】また、本発明は、

(10) 加熱した基板上に第1のⅢⅢ族窒化物半導体を作製し、その上に第2のⅢⅢ族窒化物半導体結晶を作製するⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法において、第1のⅢⅢ族窒化物半導体が柱状結晶または島状結晶の集合体であることを特徴とするⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。

(11) 前記柱状結晶が、その側面が基板面とおおむね垂直であるように基板上に付着していることを特徴とする(10)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法。である。

【0017】また、本発明は、

(12) 上記(1)ないし(11)に記載の方法で製造したⅢⅢ族窒化物半導体結晶。である。

【0018】また、本発明は、

(13) 上記(12)に記載のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の上に、さらにⅢⅢ族窒化物半導体結晶層を形成したⅢⅢ族窒化物半導体エピタキシャルウェーハ。である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法は、加熱した基板上に、 $V/ⅢⅢ$ 比を1000以下 ( $V/ⅢⅢ$ 比が0の場合を含む) としてⅢⅢ族原料を供給し、ⅢⅢ族窒化物半導体形成する第1の工程と、その後ⅢⅢ族原料と窒素原料を用いて、該基板上にⅢⅢ族窒化物半導体結晶を気相成長させる第2の工程を有する。上記の第1、第2の工程を有するⅢⅢ族窒化物半導体結晶の製造方法により、基板上に結晶性の良いⅢⅢ族窒化物半導体結晶を形成することが可能となる。なお、本発明でⅢⅢ族窒化物半導体とは、 $InGaAlN$  で表わされるものとする。

【0020】 $V/ⅢⅢ$ 比が1000以下の低い $V/ⅢⅢ$ 比の条件で作製したⅢⅢ族窒化物半導体結晶は、結晶中のV族元素とⅢⅢ族元素の化学量論比 (ストイキオメトリ) が1:1となっておらず、ⅢⅢ族元素が過剰な側にずれて金属過剰になっていると思われる。このようなⅢⅢ族窒化物半導体結晶層中には、過剰なⅢⅢ族元素が金属晶や液滴として存在している。そのため、その上にⅢⅢ族窒化物半導体結晶を成長させると成長初期のマイグレーションが効率良く進み、横方向の2次元成長ができるものと思われる。しかし、機構の詳細については不明である。

【0021】良好なⅢⅢ族窒化物半導体を成長させるのに、小さい $V/ⅢⅢ$ 比で作製したAlN膜が望ましいことは、特開平9-64477の中でも述べられている。しかし、この文献中では作製するⅢⅢ族窒化物半導体結晶が結晶性の良い単結晶であることが望ましいとされている。我々は実験と解析を重ねることにより単結晶膜よりも柱状結晶や島状結晶の集合体である方がよりよいバッファ層として機能することを見出した。これは、柱状結晶や島状結晶からなる層の中に存在している粒界に金属晶や液滴が入り込むことで、より金属過剰的な結晶を生じやすいためと考えている。しかし、詳細については不明である。

【0022】この方法は、従来の低温バッファ層を用いる方法に比較して温度の昇降が少ないので、プロセスが短く、電力消費量が少ない。このことにより、製造プロ

セスの短縮、省コスト化が可能である。また、温度の変化が少ないことにより、基板の反りを最小限に抑えることができ、素子特性の均一性が良好となる。また、これまで開示されている高温で成長したAlN層を用いる成長方法に比較して良好な素子特性を示す結晶を作製することが可能である。

【0023】本発明では、基板としてガラス、SiC、Si、GaAs、サファイアなどを用いることができる。ここで、本発明では特に、前記基板がサファイア(AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)であることが望ましい。基板がサファイアであると高品質な基板が安価に入手可能であるという利点がある。サファイア基板の面方位としては、m面、a面、c面等が使えるが、なかでもc面(0001面)が好ましく、さらに基板表面の垂直軸が<0001>方向から特定の方向に傾斜していることが望ましい。また本発明に用いる基板は、第1の工程に用いる前に有機洗浄やエッチングのような前処理を行うと基板表面の状態を一定の状態に保つことができるため好ましい。

【0024】本発明では、第1の工程で供給するIII族原料としてトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ターシャリブチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、ターシャリブチルガリウム、トリメチルインジウム、トリエチルインジウム、ターシャリブチルインジウム、シクロペンタジエニルインジウム、などを用いることができる。また、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ターシャリブチルアルミニウム、などのようにIII族原料が少なくともAlを含むと、アルミニウムを含む窒化物は分解温度が高いため、高温でも分解や昇華を起こしにくく、基板に結晶が成長しやすいという効果を有するため特に好ましい。

【0025】また本発明の第1の工程では、III族原料と同時にアンモニア、アルキルアミン類、ヒドラジン類、等のV族原料を供給することにより、III族窒化物半導体を形成する。本発明では、第1の工程においてIII族原料を供給する際のV/III比を1000以下とする。さらに好ましくは500以下とし、更に好ましくは100以下とする。V/III比をこのように設定することにより、より金属過剰の化合物半導体結晶を生じやすいという効果がある。

【0026】本発明においては、V/III比が0、すなわちV族原料の供給量が0であっても良い。但しこの場合、意図して供給するV族原料が0であっても、反応炉の壁面や天板やサセプタなどに付着した付着物の分解から供給される窒素によりIII族窒化物半導体が形成されることが必要である。この場合、反応炉の壁面や天板やサセプタなどに付着した付着物の組成や量を適正に制御する必要がある。具体的には、成長終了後の反応炉のベーキング時間や温度を調節したり、行うこと自体を停止したりする。また、低温バツファ法を用いた成長に

は一般的な技術であるサーマルクリーニングと呼ばれる工程も、時間や温度を調節したり、行うこと自体を停止したりする。一例を述べると、前回の成長を行ったあとベーキングを行わず、サーマルクリーニングを600℃において10分間行った後で、第1の工程として基板を1000℃として金属含有化合物のみを流通させ、その後第2の工程である結晶成長を行ったところ、良好なIII族窒化物半導体結晶を作製することができた。

【0027】また、第1の工程におけるV/III比を0としても良好なIII族窒化物半導体結晶が得られるもうひとつの条件としては、キャリアガスにN<sub>2</sub>を用いて、1000℃近い温度でのN<sub>2</sub>のわずかな分解によって生じる窒素(N)原子を窒素源として用いる方法がある。

【0028】本発明の第1の工程では、雰囲気ガスとして、水素、希ガス、窒素等の単独ガスまたは混合ガスを用いることができる。上に述べたように、雰囲気ガスとして窒素を用いた場合には窒素ガスは原料ガスとしても機能している場合がある。

【0029】また、第1の工程を行う際の雰囲気圧力は1000~1×10<sup>5</sup>Paとすることが出来る。望ましくは、1×10<sup>5</sup>Pa以下とし、更に望ましくは1×10<sup>4</sup>Pa以下とする。第1の工程における圧力が低いと、作製される金属過剰のIII族窒化物半導体層の表面が平坦となり、その上に成長する第2のIII族窒化物半導体層の表面も平坦化しやすいという効果がある。

【0030】また本発明では、第1の工程を行う際の基板の温度と第2の工程を行う際の基板の温度は特に規定しないが、第1の工程を行い際の基板の温度は次の第2の工程を行う際の基板の温度と同じか、またはより高いことが望ましい。第1の工程を第2の工程を行う際の基板の温度と同じか、またはより高い温度で行うと、III族原料ガスである有機金属化合物分子の分解が効率良く行われ、形成される結晶内に未分解のアルキル基などによる不純物が混入されないという利点がある。

【0031】本発明の第1の工程で形成するIII族窒化物半導体は、島状結晶塊となるようにする。すなわち、幅が1nmから500nm、高さが5nmから100nm程度の島状の粒子塊が密集した島状結晶塊の集合とする。III族窒化物を島状結晶とすることにより、結晶層に粒界を多く生じるため金属晶や液滴がそこに残留しやすくなり、より金属過剰な層として機能するという効果が得られると考えられる。また、島状結晶の分布があまり密ではなく、結晶塊と結晶塊の間に基板表面が見えるような構造であっても構わない。この場合、結晶成長速度の異なる領域が表面に混在するので、選択成長の効果により貫通転位の密度が少なくなり、より良好な結晶が作製できる。

【0032】或いは、本発明の第1の工程で形成するIII族窒化物半導体は、柱状結晶となるようにする。す

なわち、幅が0.1nmから100nm、高さが10nmから500nm程度の柱状の粒子が集めた柱状結晶とする。III族窒化物を柱状結晶とすることにより、結晶層に粒界を多く生じるため金属晶や液滴がそこに残留しやすくなり、より金属過剰な層として機能するという効果が得られると考えられる。

【0033】また本発明の第2の工程では、III族原料と窒素原料を用いて、第1の工程でIII族窒化物を形成した基板上にIII族窒化物半導体結晶を気相成長させる。成長させるIII族窒化物半導体結晶がGaNであると、GaNはIII族窒化物半導体の中でも、2次元成長しやすいため平坦な結晶膜としやすく好ましい。GaNによって、一旦平坦で良好な結晶膜を作製させておくと、その上に様々な組成のIII族窒化物半導体結晶層を使った半導体デバイス構造を作製することが容易となる。

【0034】本発明の第1の工程、または、第2の工程、あるいはその両方の工程において、気相成長法としては有機金属化学気相成長法(MOCVD法)や気相エピタキシー法(VPE法)を用いることができる。この内MOCVD法は、III族原料の分解の速度を調節でき、成長速度も適当である、などの理由により好ましい。また、MOCVD法によれば、平坦化した基板を反応炉の外に取り出すことなく結晶上に良好な特性を有する様々な素子構造を作製することができる。

【0035】第2の工程でMOCVD法でIII族窒化物半導体結晶を成長する際の基板の温度は、950℃から1200℃、雰囲気圧力は1000Paから1×10<sup>5</sup>Paとするのが好ましい。

【0036】また、第2の工程で使用する窒素原料としては、アンモニア(NH<sub>3</sub>)が気体であって取り扱いが容易であり、市場に多数流通していて価格も安価であるため好ましい。III族原料としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ターシャリブチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、ターシャリブチルガリウム、トリメチルインジウム、トリエチルインジウム、ターシャリブチルインジウム、シクロペンタジエニルインジウム、を用いることができる。また、第2の工程でIII族窒化物半導体結晶を成長する際のV/III比は、500~20000とするのが好ましい。

【0037】本発明では、上記の第1、第2の工程を有するIII族窒化物半導体結晶の製造方法により、短時間、省電力のプロセスにより、基板上に均一性が高く、結晶性の良いIII族窒化物半導体結晶を形成することができる。従って上記のIII族窒化物半導体結晶の上に、さらにIII族窒化物半導体結晶層を形成することにより、発光ダイオードやレーザダイオード、或いは電子デバイス等の作製に用いられる積層構造を有するIII族窒化物半導体エピタキシャルウェーハを作製するこ

とが出来る。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例1) 本発明に係わる、窒化ガリウム系化合物半導体結晶の製造方法を説明する。本実施例1では、サファイア基板上に第1の工程として、トリメチルアルミニウム(TMA1)の蒸気とトリメチルガリウム(TMGa)の蒸気をモル比にして1:2で混合した気体を含む気体と、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を含む気体を流通する処理を施し、第2の工程としてTMGaとアンモニアを流通して窒化ガリウムを成長させ、サファイア基板上に窒化ガリウム結晶からなるGaN層を作製した。第1の工程で用いた条件でのV/III比は、約85である。

【0039】上記のGaN層を含む試料の作製は、MOCVD法を用いて以下の手順で行った。まず、サファイア基板を導入する前に、同じ装置で行った前回の成長で反応炉内部に付着した付着物を、アンモニアと水素を含むガス中で加熱して窒化して、これ以上分解しにくいようにした。反応炉が室温まで降温するのを待ち、続いてサファイア基板を誘導加熱式ヒータのRFコイルの中に設置された石英製の反応炉の中に導入した。サファイア基板は、窒素ガス置換されたグローブボックスの中で、加熱用のカーボン製のサセプタ上に載置した。試料を導入後、窒素ガスを流通して反応炉内をパージした。窒素ガスを10分間に渡って流通した後、誘導加熱式ヒータを作動させ、10分をかけて基板温度を1170℃に昇温した。基板温度を1170℃に保ったまま、水素ガスと窒素ガスを流通させながら9分間放置して、基板表面のサーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニングを行っている間に、反応炉に接続された原料であるトリメチルガリウム(TMGa)の入った容器(バブラ)およびトリメチルアルミニウム(TMA1)の入った容器(バブラ)の配管に水素キャリアガスを流通して、バブリングを開始した。各バブラの温度は、温度を調整するための恒温槽を用いて一定に調整しておいた。バブリングによって発生したTMGaおよびTMA1の蒸気は、成長工程が始まるまでは、キャリアガスと一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。サーマルクリーニングの終了後、窒素キャリアガスのバルブを閉とし、反応炉内へのガスの供給を水素のみとした。

【0040】キャリアガスの切り替え後、基板の温度を1150℃に降温させた。1150℃で温度が安定したのを確認した後、アンモニア配管のバルブを開き、アンモニアの炉内への流通を開始した。続いてTMGaとTMA1の配管のバルブを同時に切り替え、TMGaとTMA1の蒸気を含む気体を反応炉内へ供給して、サファイア基板上にIII族窒化物半導体を付着させる第1の工程を開始した。供給するTMGaとTMA1の混合比



は、バブリングする配管に設置した流量調節器でモル比率で2:1となるように調節し、アンモニアの量はV/I I I比が85となるように調節した。6分間の処理の後、TMGaとTMAIの配管のバルブを同時に切り替え、TMGaとTMAIの蒸気を含む気体を反応炉内へ供給を停止した。続いてアンモニアの供給も停止し、そのまま3分間保持した。

【0041】3分間のアニールの後、アンモニアガスの配管のバルブを切り替え、炉内にアンモニアガスの供給を再び開始した。そのまま4分間アンモニアを流通させた。その間に、TMGaの配管の流量調整器の流量を調節した。4分の後、TMGaのバルブを切り替えてTMGaの炉内への供給を開始し、GaNの成長を開始した。約1時間に渡って上記のGaN層の成長を行ったあと、TMGaの配管のバルブを切り替え、原料の反応炉への供給を終了して成長を停止した。GaN層の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板の温度を室温まで20分をかけて降温した。降温中は、反応炉内の雰囲気成長中と同じようにアンモニアと窒素と水素から構成したが、基板の温度が300℃となったのを確認後、アンモニアと水素の供給を停止した。その後、窒素ガスを流通しながら基板温度を室温まで降温し、試料を大気中に取り出した。

【0042】以上の工程により、サファイア基板上に柱状構造を持つ金属過剰のI I I族窒化物半導体層を形成し、その上にアンドープで2μmの膜厚のGaN層を形成した試料を作製した。取り出した基板は多少金属のような黒味がかかった色を呈しており、基板との界面に形成したI I I族窒化物半導体層が金属過剰なストイキオメトリのものであることを示していた。成長面は鏡面であった。

【0043】次に、上記の方法で成長を行ったアンドープGaN層のX線ロックアップカーブ(XRC)測定を行った。測定には、Cuβ線X線発生源を光源として用いて、対称面である(0002)面と非対称面である(10-12)面で行った。一般的に、窒化ガリウム系化合物半導体の場合、(0002)面のXRCスペクトル半値幅は結晶の平坦性(モザイシティ)の指標となり、

(10-12)面のXRCスペクトル半値幅は転位密度(ツイスト)の指標となる。この測定の結果、本発明の方法で作製したアンドープGaN層は、(0002)面の測定では半値幅230秒、(10-12)面では半値幅350秒を示した。

【0044】また、上記のGaN層の最表面を一般的な原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。その結果、表面には成長ピットは見られず、良好なモフォロジーの表面が観察された。

【0045】本試料の断面を、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、サファイア基板と窒化ガリウム層との界面には、基板面と略垂直方向に多数の粒界を持

つAlN膜が観察された。膜厚は60nm程度であり、粒界と粒界の距離は5nmから50nmであった。この層は、縦長の柱状結晶の集合体からなる層であると思われる。元素分析によれば、この膜は20%程度のGaを含んでいた。

【0046】(実施例2)実施例2では、実施例1とはほとんど同じ工程で、第1の工程でI I I族窒化物半導体の成長を2分とすることだけが異なる条件を用いて実験を行った。この場合にも取り出したウエハの表面は鏡面状であった。色は、無色透明であった。

【0047】本試料の断面を、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、サファイア基板と窒化ガリウム層との界面には、島状のAlN結晶塊が存在していることが確認された。元素分析によれば、この結晶塊は15%程度のGaを含んでいた。

【0048】本実験プロセスと途中まで同じ成長を行い、窒化ガリウム層の成長の前にプロセスを停止して成長炉から取り出した試料を作製し、その表面のモフォロジーを原子間力顕微鏡(AFM)にて観察したところ、サファイア表面には、上から見た形状が丸みを帯びた六角形状で、断面が台形状の形状を有する窒化アルミニウム結晶塊が散在していた。

【0049】(実施例3)本実施例3では、前回の実験の後、成長を行う前のベーキングを実施せずにサファイア基板を反応炉に導入し、第1の工程として、トリメチルアルミニウム(TMAI)の蒸気を含む気体を流通し、第2の工程としてTMGaとアンモニアを流通して窒化ガリウムを成長させ、サファイア基板上に窒化ガリウム結晶からなるGaN層を作製した。本実施例での意図したV/I I I比は0であるが、反応炉の壁面や天板に付着した付着物の分解などにより、基板には少量のN原子が供給されている。

【0050】上記のGaN層を含む試料の作製は、MOCVD法を用いて以下の手順で行った。まず、サファイア基板を誘導加熱式ヒータのRFコイルの中に設置された石英製の反応炉の中に導入した。サファイア基板は、窒素ガス置換されたグローブボックスの中で、加熱用のカーボン製サセプタ上に載置した。試料を導入後、窒素ガスを流通して反応炉内をパージした。窒素ガスを10分間に渡って流通した後、誘導加熱式ヒータを作動させ、10分をかけて基板温度を600℃に昇温した。基板温度を600℃に保ったまま、水素ガスを流通させながら9分間放置した。その間に、反応炉に接続された原料であるトリメチルガリウム(TMGa)の入った容器(バブラ)およびトリメチルアルミニウム(TMAI)の入った容器(バブラ)の配管に水素キャリアガスを流通して、バブリングを開始した。各バブラの温度は、温度を調整するための恒温槽を用いて一定に調整しておいた。バブリングによって発生したTMGaおよびTMAIの蒸気は、成長工程が始まるまでは、キャリアガスと

一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。その後、窒素キャリアガスのバルブを閉として、反応炉内へ水素ガスの供給を開始した。

【0051】キャリアガスの切り替え後、基板の温度を1150℃に昇温させた。1150℃で温度が安定したのを確認した後、TMA1の配管のバルブを切り替え、TMA1の蒸気を含む気体を反応炉内へ供給した。この際、反応炉の壁面や天板に付着した付着物の分解により、TMA1と同時に少量のNが基板へ供給されたと考えている。9分間の処理の後、TMA1の配管のバルブを同時に切り替え、TMA1の蒸気を含む気体を反応炉内へ供給を停止し、そのまま3分間保持した。

【0052】3分間のアニールの後、アンモニアガスの配管のバルブを切り替え、炉内にアンモニアガスの供給を開始した。そのまま4分間アンモニアを流通させた。その間に、TMGaの配管の流量調整器の流量を調節した。4分の後、TMGaのバルブを切り替えてTMGaの炉内への供給を開始し、GaNの成長を開始した。約1時間に渡って上記のGaN層の成長を行ったあと、TMGaの配管のバルブを切り替え、原料の反応炉への供給を終了して成長を停止した。GaN層の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板の温度を室温まで20分をかけて降温した。降温中は、反応炉内の雰囲気成長中と同じようにアンモニアと窒素と水素から構成したが、基板の温度が300℃となったのを確認後、アンモニアと水素の供給を停止した。その後、窒素ガスを流通しながら基板温度を室温まで降温し、試料を大気中に取り出した。

【0053】以上の工程により、サファイア基板上に第1の工程で柱状構造を持つ金属過剰のIII族窒化物半導体層を形成し、その上にアンドープで2μmの膜厚のGaN層を形成した試料を作製した。取り出した基板は実施例1と同様に、多少金属のような黒味がかかった色を呈しており、基板との界面に形成したIII族窒化物半導体が金属過剰なストイキオメトリのものであることを示していた。成長面は鏡面であった。

【0054】次に、上記の方法で成長を行ったアンドープGaN層のXRC測定を行った。測定には、Cuβ線X線発生源を光源として用いて、対称面である(0002)面と非対称面である(10-12)面で行った。測定の結果、本発明の方法で作製したアンドープGaN層は、(0002)面の測定では半値幅200秒、(10-12)面では半値幅330秒を示した。

【0055】また、上記のGaN層の最表面を一般的な原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。その結果、表面には成長ピットは見られず、良好なモフォロジーの表面が観察された。

【0056】本試料の断面を、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、サファイア基板と窒化ガリウム層との界面には、基板面と略垂直方向に多数の粒界を持

つAlN膜が観察された。膜厚は20nm程度であり、粒界と粒界の距離は10nmから50nmであった。この層は、縦長の柱状結晶の集合体からなる層であると思われる。元素分析によれば、この膜は5%程度のGaを含んでいた。

【0057】(実施例4)本実施例4では、サファイア基板上に第1の工程として、トリメチルアルミニウム(TMA1)の蒸気とトリメチルインジウム(TMI<sub>n</sub>)の蒸気をモル比にして2:1で混合した気体を含む気体を、キャリアガスとして窒素を用いて流通する処理を施し、第2の工程としてTMGaとアンモニアを流通して窒化ガリウムを成長させ、サファイア基板上の窒化ガリウム結晶からなるGaN層を作製した。第1の工程において、キャリアガスである窒素ガスがわずかに分解し、少量の窒素原子を供給しているものと思われる。

【0058】上記のGaN層を含む試料の作製は、MOCVD法を用いて以下の手順で行った。まず、サファイア基板を導入する前に、同装置で行った前回の成長で反応炉内部に付着した付着物を、アンモニアと水素を含むガス中で加熱して窒化して、分解しないようにした。反応炉が室温まで降温するのを待ち、続いてサファイア基板を誘導加熱式ヒータのRFコイルの中に設置された石英製の反応炉の中に導入した。サファイア基板は、窒素ガス置換されたグローブボックスの中で、加熱用のカーボン製サセプタ上に載置した。試料を導入後、窒素ガスを流通して反応炉内をパージした。窒素ガスを10分間に渡って流通した後、誘導加熱式ヒータを作動させ、10分をかけて基板温度を1170℃に昇温した。基板温度を1170℃に保ったまま、水素ガスを流通させながら9分間放置して、基板表面のサーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニングを行っている間に、反応炉に接続された原料であるトリメチルガリウム(TMGa)の入った容器(バブラ)およびトリメチルアルミニウム(TMA1)の入った容器(バブラ)およびトリメチルインジウム(TMI<sub>n</sub>)の入った容器(バブラ)の配管に水素キャリアガスを流通して、バブリングを開始した。各バブラの温度は、温度を調整するための恒温槽を用いて一定に調整しておいた。バブリングによって発生したTMGaおよびTMA1およびTMI<sub>n</sub>の蒸気は、成長工程が始まるまでは、キャリアガスと一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。サーマルクリーニングの終了後、水素キャリアガスのバルブを閉とし、変わって窒素ガスの供給バルブを開として、反応炉内へのガスの供給を窒素とした。

【0059】キャリアガスの切り替え後、基板の温度を1150℃に降温させた。1150℃で温度が安定したのを確認した後、TMI<sub>n</sub>とTMA1の配管のバルブを同時に切り替え、TMI<sub>n</sub>とTMA1の蒸気を含む気体を反応炉内へ供給して、第1の工程としてサファイア基板上にIII族窒化物半導体を付着させる処理を開始し

た。供給するTMInとTMAIの混合比は、バブリングする配管に設置した流量調節器でモル比率で1:2となるように調節した。6分間の処理の後、TMInとTMAIの配管のバルブを同時に切り替え、TMInとTMAIの蒸気を含む気体を反応炉内へ供給を停止し、そのまま3分間保持した。

【0060】3分間のアニールの後、アンモニアガスの配管のバルブを切り替え、炉内にアンモニアガスの供給を開始した。そのまま4分間アンモニアを流通させた。その間に、TMGaの配管の流量調整器の流量を調節した。4分の後、TMGaのバルブを切り替えてTMGaの炉内への供給を開始し、GaNの成長を開始した。約1時間に渡って上記のGaN層の成長を行ったあと、TMGaの配管のバルブを切り替え、原料の反応炉への供給を終了して成長を停止した。GaN層の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板の温度を室温まで20分をかけて降温した。降温中は、反応炉内の雰囲気成長中と同じようにアンモニアと窒素と水素から構成したが、基板の温度が300℃となったのを確認後、アンモニアと水素の供給を停止した。その後、窒素ガスを流通しながら基板温度を室温まで降温し、試料を大気中に取り出した。

【0061】以上の工程により、サファイア基板上に柱状構造を持つ金属過剰のIII族窒化物半導体層を形成し、その上にアンドープで2μmの膜厚のGaN層を形成した試料を作製した。取り出した基板は無色透明であった。成長面は鏡面であった。

【0062】次に、上記の方法で成長を行ったアンドープGaN層のXRC測定を行った。測定には、Cuβ線X線発生源を光源として用いて、対称面である(0002)面と非対称面である(10-12)面で行った。この測定の結果、本発明の方法で作製したアンドープGaN層は、(0002)面の測定では半値幅350秒、(10-12)面では半値幅400秒を示した。

【0063】また、上記のGaN層の最表面を一般的な原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。その結果、表面には成長ピットは見られず、良好なモフォロジーの表面が観察された。

【0064】本試料の断面を、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、サファイア基板と窒化ガリウム層との界面には、基板面と略垂直方向に多数の粒界を持つAlInN膜が観察された。膜厚は10nm程度であり、粒界と粒界の距離は5nmから50nmであった。この層は、縦長の柱状結晶の集合体からなる層であると思われる。

【0065】(実施例5)本実施例5では、本発明のIII族窒化物半導体結晶の製造方法を用いた、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法について説明する。本実施例5では、実施例3と同じ条件を用いて平坦な低SiドープGaN結晶を作製し、さらにその上にI

II族窒化物半導体結晶層を形成して最終的に図1に示す半導体発光素子用のエピタキシャル層構造を有するエピタキシャルウェーハを作製した。つまりエピタキシャルウェーハは、c面を有するサファイア基板9上に、実施例3に記載したのと同じ成長方法によって柱状の構造を持つ金属過剰のAlN層8を形成したのち、基板側から順に、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度を持つ2μmの低SiドープGaN層7、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度を持つ1.8μmの高SiドープGaN層6、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度を持つ100ÅのIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層5、GaN障壁層に始まりGaN障壁層に終わる、層厚を70Åとする6層のGaN障壁層3と、層厚を20Åとする5層のノンドープのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N井戸層4とからなる多重量子井戸構造20、30ÅのノンドープのAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N拡散防止層2、 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の正孔濃度を持つ0.15μmのMgドープGaN層1、を積層した構造を有する。また、本実施例5で作製した半導体発光素子の電極構造の平面図を図2に示す。

【0066】上記の半導体発光素子構造のエピタキシャル層を有するウェーハの作製は、MOCVD法を用いて以下の手順で行った。サファイア基板上に柱状の構造を持つAlN層8を形成するまでは、実施例3で記述したのと同じ手順を用いた。サファイア基板上に柱状の構造を持つAlN層8を形成した後、アンモニアの流通を続けながら、TMGaの配管の流量調整器の流量を調節した。また、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の配管への流通を開始した。低SiドープのGaN層の成長が始まるまでの間、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>はキャリアガスと一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。その後TMGaとSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のバルブを切り替えてTMGaとSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の炉内への供給を開始し、低ドープのGaNの成長を開始し、約1時間15分に渡って上記のGaN層の成長を行った。Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の流通させる量は事前に検討しており、低SiドープGaN層の電子濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。このようにして、2μmの膜厚を成す低SiドープGaN層7を形成した。

【0067】更に、この低SiドープGaN層7上に高Siドープのn型GaN層6を成長した。低SiドープのGaN層を成長後、1分間に渡ってTMGaとSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の炉内への供給を停止した。その間、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の流通量を変更した。流通させる量は事前に検討しており、高SiドープGaN層の電子濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。アンモニアはそのままの流量で炉内へ供給し続けた。1分間の停止の後、TMGaとSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の供給を再開し、1時間に渡って成長を行った。この操作により、1.8μmの膜厚を成す高SiドープGaN層を形成した。

【0068】高SiドープGaN層6を成長した後、TMGaとSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のバルブを切り替えて、これらの原料

の炉内への供給を停止した。アンモニアはそのまま流通させながら、バルブを切り替えてキャリアガスを水素から窒素へ切り替えた。その後、基板の温度を1160℃から800℃へ低下させた。炉内の温度の変更を待つ間に、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の供給量を変更した。流通させる量は事前に検討しており、 $\text{Si}$ ドーピング $\text{InGa}$ Nクラッド層の電子濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。アンモニアはそのままの流量で炉内へ供給し続けた。また、あらかじめトリメチルインジウム(TMI<sub>n</sub>)とトリエチルガリウム(TEGa)のバブラへのキャリアガスの流通を開始しておいた。 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガス、およびバブリングによって発生したTMI<sub>n</sub>およびTEGaの蒸気は、クラッド層の成長工程が始まるまでは、キャリアガスと一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。その後、炉内の状態が安定するのを待って、TMI<sub>n</sub>とTEGaと $\text{Si}_2\text{H}_6$ のバルブを同時に切り替え、これらの原料の炉内への供給を開始した。約10分間に渡って供給を継続し、100Åの膜厚を成す $\text{Si}$ ドーピング $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層5を形成した。その後、TMI<sub>n</sub>、TEGaおよび $\text{Si}_2\text{H}_6$ のバルブを切り替え、これらの原料の供給を停止した。

【0069】次に、 $\text{GaN}$ よりなる障壁層3と $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる井戸層4で構成される多重量子井戸構造20を作製した。多重量子井戸構造の作製にあたっては、 $\text{Si}$ ドーピング $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層5上に、始めに $\text{GaN}$ 障壁層3を形成し、その $\text{GaN}$ 障壁層上に $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層4を形成した。この構造を5回繰り返し積層したのち、5番目の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層上に、6番目の $\text{GaN}$ 障壁層を形成し、多重量子井戸構造20の両側を $\text{GaN}$ 障壁層3から構成した構造とした。すなわち、 $\text{Si}$ ドーピング $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層の成長終了後、30秒間に渡って停止したのち、基板温度や炉内の圧力、キャリアガスの流量や種類はそのまま、TEGaのバルブを切り替えてTEGaの炉内への供給を行った。7分間に渡ってTEGaの供給を行った後、再びバルブを切り替えてTEGaの供給を停止して $\text{GaN}$ 障壁層の成長を終了した。これにより、70Åの膜厚を成す $\text{GaN}$ 障壁層3を形成した。

【0070】 $\text{GaN}$ 障壁層の成長を行っている間、除外設備への配管に流していたTMI<sub>n</sub>の流量を、クラッド層の成長の時と比較して、モル流量にして2倍になるように調節しておいた。 $\text{GaN}$ 障壁層の成長終了後、30秒間に渡ってIII族原料の供給を停止したのち、基板温度や炉内の圧力、キャリアガスの流量や種類はそのまま、TEGaとTMI<sub>n</sub>のバルブを切り替えてTEGaとTMI<sub>n</sub>の炉内への供給を行った。2分間に渡ってTEGaとTMI<sub>n</sub>の供給を行った後、再びバルブを切り替えてTEGaとTMI<sub>n</sub>の供給を停止して $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層の成長を終了した。これにより20Åの膜厚を成す $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層4を形成した。

【0071】 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層の成長終了後、30秒間に渡ってIII族原料の供給を停止したのち、基板温度や炉内の圧力、キャリアガスの流量や種類はそのまま、TEGaの炉内への供給を開始し、再び $\text{GaN}$ 障壁層の成長を行った。このような手順を5回繰り返し、5層の $\text{GaN}$ 障壁層と5層の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層を作製した。更に、最後の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層上に $\text{GaN}$ 障壁層を形成した。

【0072】この $\text{GaN}$ 障壁層で終了する多重量子井戸構造20上に、ノンドープの $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 拡散防止層2を作製した。あらかじめトリメチルアルミニウム(TMA1)のバブラへのキャリアガスの流通を開始しておいた。バブリングによって発生したTMA1の蒸気は、拡散防止層の成長工程が始まるまでは、キャリアガスと一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。

【0073】炉内の圧力が安定するのを待って、TEGaとTMA1のバルブを切り替え、これらの原料の炉内への供給を開始した。その後、約3分間に渡って成長を行ったあと、TEGaとTMA1の供給を停止し、ノンドープの $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 拡散防止層の成長を停止した。これにより、30Åの膜厚を成すノンドープの $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 拡散防止層2を形成した。

【0074】このノンドープの $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 拡散防止層上に、Mgドーピングの $\text{GaN}$ 層1を作製した。TEGaとTMA1の供給を停止して、ノンドープの $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 拡散防止層の成長が終了した後、2分間をかけて、基板の温度を1060℃に上昇した。更に、キャリアガスを水素に変更した。また、あらかじめビスシクロペンタジエニルマグネシウム( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ )のバブラへのキャリアガスの流通を開始しておいた。バブリングによって発生した $\text{Cp}_2\text{Mg}$ の蒸気は、Mgドーピング $\text{GaN}$ 層の成長工程が始まるまでは、キャリアガスと一緒に除害装置への配管へ流通させ、除害装置を通して系外へ放出した。

【0075】温度と圧力を変更して炉内の圧力が安定するのを待って、TMGaと $\text{Cp}_2\text{Mg}$ のバルブを切り替え、これらの原料の炉内への供給を開始した。 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を流通させる量は事前に検討しており、Mgドーピング $\text{GaN}$ クラッド層の正孔濃度が $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。その後、約6分間に渡って成長を行ったあと、TMGaと $\text{Cp}_2\text{Mg}$ の供給を停止し、Mgドーピングの $\text{GaN}$ 層の成長を停止した。これにより、0.15μmの膜厚を成すMgドーピング $\text{GaN}$ 層1が形成された。

【0076】Mgドーピング $\text{GaN}$ 層の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板の温度を室温まで20分をかけて降温した。成長温度から300℃までの降温中は、反応炉内のキャリアガスを窒素のみから構成し、容量にして1%の $\text{NH}_3$ を流通した。その後、基板温度が300℃となったのを確認した時点でN

H<sub>2</sub>の流通を停止し、雰囲気ガスを窒素のみとした。基板温度が室温まで降温したのを確認して、ウェーハを大気中に取り出した。

【0077】以上のような手順により、半導体発光素子用のエピタキシャル層構造を有するエピタキシャルウェーハを作製した。ここでMgドープGaN層はp型キャリアを活性化するためのアニール処理を行わなくてもp型を示した。

【0078】次いで、上記のサファイア基板上にエピタキシャル層構造が積層されたエピタキシャルウェーハを用いて半導体発光素子の一種である発光ダイオードを作製した。作製したウェーハについて、公知のフォトリソグラフィによってMgドープGaN層の表面14上に、表面側から順にチタン、アルミニウム、金を積層した構造を持つp電極ボンディングパッド12とそれに接合したAuのみからなる透光性p電極13を形成し、p側電極を作製した。更にその後ウェーハにドライエッチングを行い、高SiドープGaN層のn側電極を形成する部分11を露出させ、露出した部分にNi、Al、Ti、Auの4層よりなるn電極10を作製した。これらの作業により、ウェーハ上に図2に示すような形状を持つ電極を作製した。

【0079】このようにしてp側およびn側の電極を形成したウェーハについて、サファイア基板の裏面を研削、研磨してミラー状の面とした。その後、該ウェーハを350μm角の正方形のチップに切断し、電極が上になるように、リードフレーム上に載置し、金線でリードフレームへ結線して発光素子とした。上記のようにして作製した発光ダイオードのp側およびn側の電極間に順方向電流を流したところ、電流20mAにおける順方向電圧は3.0Vであった。また、p側の透光性電極を通して発光を観察したところ、発光波長は470nmであり、発光出力は6cdを示した。このような発光ダイオードの特性は、作製したウェーハのほぼ全面から作製された発光ダイオードについて、ばらつきなく得られた。

【0080】

【発明の効果】本発明のIII族窒化物半導体結晶の製

造方法を用いると、温度の昇降が少ないので、プロセスに必要な時間が短く、電力消費量が少ない。このことにより、製造プロセスの短縮、省コスト化が可能である。また、温度の変化が少ないことにより、基板の反りを最小限に抑えることができ、結晶特性の均一性が良好となる。その結果、本発明のIII族窒化物半導体結晶の製造方法を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた半導体発光素子を製造すると、高輝度でウェーハ面内ではほぼ均一な特性を有する発光ダイオードを作製することができる。

【0081】また、本発明に記載した方法によれば、従来の高温成長したAlNを用いた方法に比較してコラム性が小さく転位密度が小さく、その上に作製した素子構造が良好な素子特性を示す結晶を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

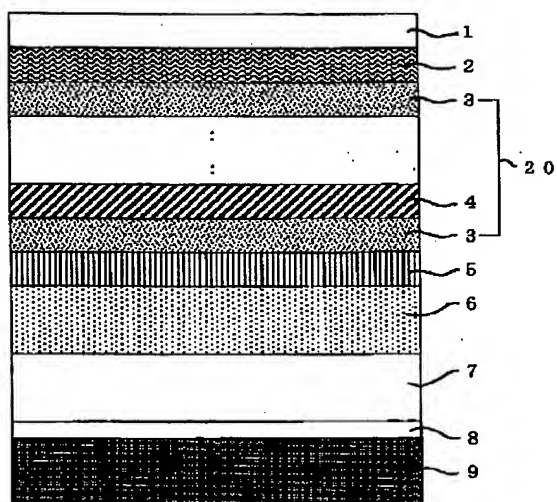
【図1】本発明の実施例5に係わる半導体発光素子用のエピタキシャル層構造を有するエピタキシャルウェーハの断面を示す模式図である。

【図2】本発明の実施例5に係わる半導体発光素子の電極構造を示す平面図である。

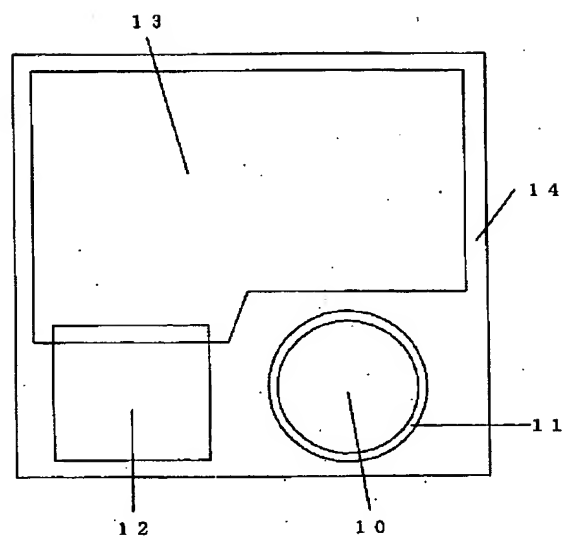
【符号の説明】

- 1 MgドープGaN層
- 2 ノンドープのAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N拡散防止層
- 3 GaN障壁層
- 4 In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N井戸層
- 5 In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層
- 6 高SiドープGaN層
- 7 低SiドープGaN層
- 8 金属過剰のAlN層
- 9 サファイア基板
- 10 n電極
- 11 高SiドープGaN層のn側電極を形成する部分
- 12 p電極ボンディングパッド
- 13 透光性p電極
- 14 MgドープGaN層の表面
- 20 多重量子井戸構造

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

H01S 5/343

識別記号

610

F I

H01S 5/343

タームコード (参考)

610 5F073

(72)発明者 奥山峰夫

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

F ターム (参考) 4G077 AA03 BE11 DB04 DB08 EC09

EF03 HA02 TB05 TC01 TC13

TC14 TC19 TK01

4K030 AA11 AA13 BA02 BA08 BA11

BA38 BA55 BA56 BB03 BB12

BB14 CA05 FA10 JA06 KA23

LA14 LA18

5F041 AA03 AA09 AA41 AA42 CA40

CA46 CA65

5F045 AA04 AB14 AB18 AC08 AC12

AF09 DA53 DA55 DA61

5F052 JA07 KA01

5F073 AA74 CA07 CB04 CB05 DA05

EA15 EA28



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**